Chem. Regnault
252 oc

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

112

REGNAULT-STRECKER'S

KURZES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

IN ZWEI THEILEN.

ERSTER BAND.

ANORGANISCHE CHEMIE

UND

ABRISS DER ORGANISCHEN CHEMIE.

MIT 182 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

DRITTE VERBESSERTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 5 5.

64. D.

KURZES LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

THEILWEISE NACH

VICTOR REGNAULT,
Professor am College de France und an der polytechnischen Schule in Paris,
Mitglied der Academie der Wissenschaften zu Paris,
correspondirendem Mitgliede der Academieen zu Berlin, Petersburg etc.

SELBSTÄNDIG BEARBEITET

VON

DR. ADOLPH STRECKER,
Professor der Chemie an der Universität zu Christiania.

MIT 182 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

DRITTE VERBESSERTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1 8 5 5.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorrede zur zweiten Auflage.

Das vorliegende kurze Lehrbuch der Chemie ist hauptsächlich für solche Gebildete berechnet, welche sich mit der Chemie bekannt machen wollen, und gleichzeitig Vorlesungen oder Vorträge, die von Versuchen begleitet sind, hören.

Die Hauptschwierigkeit bei dem ersten Studium der Chemie liegt in der Menge von Thatsachen, welche man kennen lernen muss, bevor man eine richtige Anschauung von den chemischen Vorgängen, und somit von dem Wesen der Chemie erhält. Es thut hierbei eine richtige Auswahl der zuerst zu betrachtenden Stoffe besonders Noth, sowie eine solche Anordnung, dass zuerst die einfachsten chemischen Processe, und dann allmälig aufsteigend, die verwickelteren chemischen Umsetzungen näher dargelegt werden.

Regnault's *Premiers Eléments de Chimie* schienen mir den Erfordernissen, welche man an ein Lehrbuch der Chemie für Anfänger stellen muss, besonders zu entsprechen, und ich habe sie deshalb dem ersten Bande dieses kurzen Lehrbuchs oder der unorganischen Chemie zu Grunde gelegt, ohne mich jedoch streng an das Original zu binden. Ich habe mir im Gegentheil Aenderungen, Weglassungen und Zusätze erlaubt, wo mir dieselben geeignet schienen.

Regnault hat den organischen Verbindungen nur wenige Blätter gewidmet, welche bei der Wichtigkeit der organischen Chemie (die jetzt wohl mit der unorganischen auf gleiche Linie gestellt werden kann) unzureichend sind, und es erschien daher ein dringendes Bedürfniss, diesem

Zweige der Chemie eine ausführlichere Bearbeitung, als sie Regnault gegeben, zu Theil werden zu lassen. Den Schluss der deutschen Bearbeitung bildet daher die Beschreibung der wichtigsten organischen Verbindungen und ihres Verhaltens, wenn auch nur in kurzen Zügen.

Die erste Auflage dieses Werkes hat eine so anerkannte und günstige Aufnahme gefunden, sie hat sich so rasch auf vielen Universitäten und polytechnischen Lehranstalten eingeführt, dass schon nach anderthalb Jahren eine neue Auflage nöthig geworden ist, auf deren Durchsicht ich vollen Fleiss verwendet habe.

Christiania, im März 1853.

Adolph Strecker.

Vorrede zur dritten Auflage.

Bei der neuen Auflage dieses Lehrbuchs ist der Plan und die Art der Darstellung unverändert beibehalten worden, während einzelne Paragraphen eine Umarbeitung erlitten haben. Verschiedene Elemente, welche früher nur kurz beschrieben, oder ganz übergangen waren, sind jetzt ausführlicher behandelt worden, namentlich solche, welche durch neue Untersuchungen genauer bekannt geworden sind. Auch mehrere wichtige technische Processe sind jetzt in der dem Charakter des Lehrbuchs entsprechenden Ausdehnung beschrieben und durch Figuren erläutert worden.

Ich hoffe, dass durch diese Veränderungen und Zusätze die Brauchbarkeit des kurzen Lehrbuchs der Chemie sich noch erhöht hat.

Christiania, im September 1855.

Adolph Strecker.

Inhaltsverzeichniss.

	Seite
Einleitung	1
Einfache und zusammengesetzte Stoffe	3
Theilbarkeit des Stoffes	—
Aggregatzustände der Körper	4
Chemische Verwandtschaft	5
Gesetz der multiplen Proportionen	6
Unterscheidende Eigenschaften der Stoffe	—
Krystallformen	7
Dimorphismus	11
Isomorphismus	12
Chemische Nomenclatur	13
Tafel der einfachen Stoffe	—
Säuren, Basen, Salze	15
Indifferente Stoffe	16
Regeln der Nomenclatur	17
Chemische Formeln	22
Eintheilung der Elemente in Metalloïde und Metalle	25

Erster Theil.

Die Metalloïde.

Sauerstoff	28
Wasserstoff	40
Stickstoff	48
Atmosphärische Luft	51
Schwefel	59
Selen	62
Tellur	63
Chlor	65
Brom	71
Jod	72

*

	Seite
Fluor	75
Phosphor	—
Arsen	84
Bor	86
Kiesel (Silicium)	87
Kohlenstoff	—
Verbindungen der Metalloïde unter einander	93
Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff	—
Wasser	—
Wasserstoffhyperoxyd	106
Ozon	110
Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, Chlorwasserstoffsäure	112
Verbindung des Broms mit Wasserstoff, Bromwasserstoffsäure	118
Verbindung des Jods mit Wasserstoff, Jodwasserstoffsäure	119
Verbindung des Fluors mit Wasserstoff, Fluorwasserstoffsäure	121
Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff	123
Schwefelwasserstoffsäure	—
Doppeltschwefelwasserstoff	129
Verbindung des Selens mit Wasserstoff, Selenwasserstoffsäure	129
Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff, Ammoniak	130
Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff	136
Phosphorwasserstoffgas	—
Flüssiger und fester Phosphorwasserstoff	139
Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff	
Arsenwasserstoffgas	141
Fester Arsenwasserstoff	142
Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metalloïden	142
Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff	—
Salpetersäure	143
Stickstoffoxydul	150
Stickstoffoxyd	154
Salpeterige Säure	157
Untersalpetersäure	158
Königswasser	161
Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff	163
Schwefelige Säure	—
Schwefelsäure	170
Unterschwefelsäure	181
Unterschwefelige Säure	182
Pentathionsäure, Tetrathionsäure, Trithionsäure	183

Seite
Verbindungen des Selens mit Sauerstoff . . . 184
Selenige Säure —
Selensäure 185
Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff . 186
Phosphorsäure —
Phosphorige Säure 189
Unterphosphorige Säure 192
Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff . . . 193
Arsenige Säure —
Arsensäure 195
Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff . . . 196
Chlorsäure —
Ueberchlorsäure 198
Unterchlorige Säure 199
Chlorige Säure 201
Unterchlorsäure 202
Verbindungen des Broms mit Sauerstoff 203
Bromsäure —
Verbindungen des Jods mit Sauerstoff 204
Jodsäure —
Ueberjodsäure —
Verbindung des Bors mit Sauerstoff, Borsäure . . 205
Verbindung des Kiesels mit Sauerstoff, Kieselsäure 208
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff . 209
Kohlensäure —
Kohlenoxyd 223
Oxalsäure 226

Verbindungen anderer Metalloïde unter einander . . 227

Chlorschwefel —
Verbindungen des Chlors mit Phosphor 229
Dreifach-Chlorphosphor 230
Fünffach-Chlorphosphor —
Phosphoroxychlorid 231
Jodphosphor —
Schwefelphosphor 232
Chlorjod —
Chlorbrom 233
Chlorstickstoff —
Jodstickstoff —
Phosphorstickstoff 234
Chlorarsen —
Verbindungen des Schwefels mit Arsen 235
Zweifach-Schwefelarsen —
Dreifach-Schwefelarsen 236
Fünffach-Schwefelarsen —
Verbindungen des Bors mit einigen Metalloïden —

Seite
Chlorbor 236
Fluorbor 237
Borstickstoff 238
Verbindungen des Kiesels mit einigen Metalloïden 238
Chlorkiesel —
Fluorkiesel 239
Kieselfluorwasserstoffsäure 240
Verbindungen des Kohlenstoffs mit einigen Metalloïden 242
Kohlenwasserstoffe —
Sumpfgas (Leichter Kohlenwasserstoff) —
Oelbildendes Gas 243
Kohlenstickstoff oder Cyan 245
Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) 248
Schwefelkohlenstoff 250
Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff . . . 253
Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff —
Einfach-Chlorkohlenstoff 254
Zweifach-Chlorkohlenstoff —

Zweiter Theil.

Die Metalle.

Leichte Metalle 255
Schwere Metalle 256
Vorkommen der Metalle 257
Physikalische Eigenschaften der Metalle . . . 258
Undurchsichtigkeit —
Glanz —
Farbe 259
Krystallisation —
Dehnbarkeit —
Festigkeit 262
Chemische Eigenschaften der Metalle 263
Einwirkung des Sauerstoffs auf die Metalle —
Einwirkung des trocknen Sauerstoffgases 266
Einwirkung des feuchten Sauerstoffs 267
Einwirkung des Schwefels auf die Metalle 269
Einwirkung des Chlors auf die Metalle 270
Einwirkung des Broms und Jods auf die Metalle . . —
Verbindungen der Metalle unter sich (Legirungen) . . —
Die Metalloxyde 272
Verhalten der Metalloïde gegen die Oxyde 274

Seite
Einwirkung des Sauerstoffs 274
Einwirkung des Wasserstoffs 275
Einwirkung des Kohlenstoffs 276
Einwirkung des Schwefels —
Einwirkung des Chlors 277
Einwirkung der Metalle 278

Die Chlormetalle 279

Einwirkung der Metalloïde auf die Chlormetalle . . . 280
Verhalten des Sauerstoffs —
Verhalten des Wasserstoffs —
Verhalten des Kohlenstoffs —

Die Brommetalle und Jodmetalle 281

Die Schwefelmetalle —

Einwirkung der Metalloïde auf die Schwefelmetalle . . 282
Verhalten des Sauerstoffs —

Die Salze 283

Neutralität 285
Mehrbasische Säuren 290
Haloïdsalze 292
Krystallwasser 293
Einwirkung der Elektricität 296
Löslichkeit der Salze 297
Verhalten der Säuren gegen Salze 305
Verhalten der Basen gegen Salze 309
Verhalten der Salze gegen einander 311
Doppelte Zersetzung auf trocknem Wege —
Doppelte Zersetzung auf nassem Wege 312

Allgemeine Charakteristik der Verbindungen der Metalloïde mit den Metallen 315

Oxyde —
Schwefelmetalle 316
Selenmetalle 317
Phosphormetalle —
Arsenmetalle 318
Chlormetalle —
Brommetalle —
Jodmetalle 319
Fluormetalle —
Cyanmetalle —
Sauerstoffsalze 320
Salpetersaure Salze —

Seite
Salpeterigsaure Salze 321
Chlorsaure Salze —
Ueberchlorsaure Salze —
Unterchlorigsaure Salze 322
Bromsaure Salze —
Jodsaure Salze —
Ueberjodsaure Salze —
Schwefelsaure Salze 323
Schwefeligsaure Salze 324
Unterschwefelsaure Saure —
Unterschwefeligsaure Salze —
Phosphorsaure Salze 325
Pyrophosphorsaure Salze 327
Metaphosphorsaure Salze —
Phosphorigsaure Salze —
Unterphosphorigsaure Salze —
Arsensaure Salze 328
Arsenigsaure Salze 329
Kohlensaure Salze 330
Borsaure Salze —
Kieselsaure Salze (Silicate) 331
Schwefelsalze (Sulfosalze) 332

Charakteristik der einzelnen Metalle 334

Alkalimetalle 335

Kalium —
Verbindungen mit Sauerstoff 339
Kali —
Kaliumhyperoxyd —
Kalisalze 341
Kalihydrat —
Kohlensaures Kali 343
Salpetersaures Kali 345
Schwefelsaures Kali 349
Chlorsaures Kali 350
Unterchlorigsaures Kali 352
Oxalsaures Kali —
Kieselsaures Kali —
Verbindungen des Kaliums mit Schwefel 353
Schwefelsalze des Schwefelkaliums 355
Haloïdsalze des Kaliums —
Chlorkalium —
Jodkalium 356
Cyankalium 357
Kennzeichen der Kalisalze —

	Seite
Natrium	358
Verbindungen mit Sauerstoff	359
Natron	—
Natriumhyperoxyd	360
Natronsalze	—
Natronhydrat	—
Schwefelsaures Natron	—
Kohlensaures Natron	362
Salpetersaures Natron	364
Phosphorsaures Natron	365
Pyrophosphorsaures Natron	366
Metaphosphorsaures Natron	367
Borsaures Natron	—
Unterschwefeligsaures Natron	369
Haloïdsalze des Natriums	370
Chlornatrium	370
Kennzeichen der Natronsalze	373
Alkalimetrie	374
Lithium	377
Verbindungen des Ammoniaks	378
Chlorammonium	380
Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff	382
Schwefelsaures Ammoniumoxyd	383
Salpetersaures Ammoniumoxyd	384
Phosphorsaures Ammoniumoxyd	—
Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd	385
Kohlensaures Ammoniak	—
Kennzeichen der Ammoniaksalze	386
Erdalkalimetalle	387
Barium	—
Verbindungen mit Sauerstoff	—
Baryt	388
Bariumhyperoxyd	390
Schwefelsaurer Baryt	—
Salpetersaurer Baryt	391
Kohlensaurer Baryt	—
Schwefelbarium	392
Chlorbarium	—
Kennzeichen der Barytsalze	393
Strontium	—
Verbindungen mit Sauerstoff	394
Strontian	—
Strontiumhyperoxyd	—

	Seite
Salpetersaurer Strontian	394
Kohlensaurer Strontian	395
Schwefelsaurer Strontian	395
Chlorstrontium	—
Kennzeichen der Strontiansalze	396
Calcium	—
Verbindungen mit Sauerstoff	397
Kalk	—
Calciumhyperoxyd	400
Schwefelsaurer Kalk	—
Kohlensaurer Kalk	402
Salpetersaurer Kalk	404
Phosphorsaurer Kalk	—
Unterchlorigsaurer Kalk	405
Chlorimetrie	407
Kieselsaurer Kalk	—
Chlorcalcium	408
Fluorcalcium	409
Schwefelcalcium	—
Phosphorcalcium	410
Kennzeichen der Kalksalze	—
Magnesium	411
Verbindung mit Sauerstoff (Magnesia)	412
Schwefelsaure Magnesia	413
Kohlensaure Magnesia	414
Phosphorsaure Magnesia	415
Borsaure Magnesia	—
Kieselsaure Magnesia	415
Chlormagnesium	416
Kennzeichen der Magnesiasalze	417
Glas	—
Erdmetalle	420
Aluminium	—
Verbindung mit Sauerstoff	422
Schwefelsaure Alaunerde	423
Alaun	—
Kieselsaure Alaunerde	427
Kaolin, Thon, Walkererde	429
Mörtel und Cäment	430
Ultramarin	431
Porcellan, Fayence, Töpferwaaren	—
Chloraluminium	432
Kennzeichen der Alaunerdesalze	434

Seite
Glycium (Beryllium) 434
Zirkonium 436
Cerium, Lanthan und Didym 437

Schwere Metalle 439

Mangan —
Verbindungen mit Sauerstoff 440
Manganoxydul —
Manganoxyd —
Manganhyperoxyd 441
Mangansäure 442
Uebermangansäure —
Manganoxydulsalze 444
Schwefelsaures Manganoxydul 445
Kohlensaures Manganoxydul —
Manganoxydsalze —
Chlormangan 446

Eisen . —
Verbindungen mit Sauerstoff 450
Eisenoxydul —
Eisenoxyd 451
Eisenoxydhydrat 452
Eisenoxydoxydul —
Eisensäure 453
Eisenoxydulsalze —
Schwefelsaures Eisenoxydul 454
Kohlensaures Eisenoxydul 456
Eisenoxydsalze —
Verbindungen mit Schwefel 458
Einfach-Schwefeleisen —
Zweifach-Schwefeleisen 459
Achtsiebentel-Schwefeleisen —
Verbindungen mit Chlor 460
Einfach-Chloreisen —
Anderthalbfach-Chloreisen —
Verbindungen mit Cyan —
Cyaneisen 461
Ferrocyankalium —
Ferridcyankalium 463
Verbindungen mit Kohlenstoff 465
Gusseisen —
Stahl 466
Verbindungen mit Kiesel und Phosphor . . . —
Metallurgie 467

Seite
Chrom . 472
Verbindungen mit Sauerstoff 473
Chromoxydul —
Chromoxyd —
Chromsäure 475
Chromoxydulsalze 476
Chromoxydsalze —
Chromalaune 477
Oxalsaures Chromoxyd-Kali 478
Chromsaure Salze —
Chromsaures Kali —
Chlorchromsaures Kali 479
Chlorchromsäure 480
Verbindungen mit Chlor —
Einfach-Chlorchrom —
Anderthalbfach-Chlorchrom —

Kobalt . 481
Verbindungen mit Sauerstoff 482
Kobaltoxydul —
Kobaltoxyd 483
Kobaltoxydulsalze —
Schwefelsaures Kobaltoxydul 484
Salpetersaures Kobaltoxydul —
Oxalsaures Kobaltoxydul —
Arsensaures Kobaltoxydul —
Chlorkobalt —
Verbindungen mit Arsen und Schwefel 485
Kobaltidcyanverbindungen —
Smalte . 486
Kobalt-Blau oder Thénard'sches Blau —

Nickel . 487
Verbindungen mit Sauerstoff 488
Nickeloxydul —
Nickeloxyd —
Nickeloxydulsalze —
Schwefelsaures Nickeloxydul 489
Oxalsaures Nickeloxydul —
Verbindungen mit Arsen und Schwefel —
Neusilber oder Argentan 490

Zink . —
Zinkoxyd 492
Zinkoxydsalze 493
Schwefelsaures Zinkoxyd —
Kohlensaures Zinkoxyd 494
Kieselsaures Zinkoxyd —
Schwefelzink —

Seite
Chlorzink 494
Metallurgie 495

Kadmium 497
Kadmiumoxyd —
Kadmiumoxydsalze 498
Schwefelsaures Kadmiumoxyd —
Schwefelkadmium —

Zinn . 499
Verbindungen mit Sauerstoff 501
Zinnoxydul —
Zinnoxyd —
Zinnoxydulsalze 503
Zinnoxydsalze —
Verbindungen mit Schwefel —
Einfach-Schwefelzinn —
Zweifach-Schwefelzinn 504
Verbindungen mit Chlor 505
Einfach-Chlorzinn —
Zweifach-Chlorzinn —
Kennzeichen der löslichen Zinnverbindungen 507
Kennzeichen der Zinnoxydulsalze —
Kennzeichen der Zinnoxydlösungen 508
Metallurgie —

Blei . 509
Verbindungen mit Sauerstoff 511
Bleisuboxyd —
Bleioxyd —
Bleihyperoxyd 512
Mennige 513
Bleioxydsalze —
Schwefelsaures Bleioxyd 514
Salpetersaures Bleioxyd 515
Kieselsaures Bleioxyd —
Chromsaures Bleioxyd 516
Kohlensaures Bleioxyd —
Kennzeichen der Bleioxydsalze 517
Schwefelblei 518
Chlorblei 520
Jodblei —
Legirungen 521
Metallurgie —

Wismuth 522
Verbindungen mit Sauerstoff 524
Wismuthoxyd —
Wismuthsäure —

	Seite
Wismuthoxydsalze	525
Salpetersaures Wismuthoxyd	—
Chlorwismuth	—
Schwefelwismuth	526
Legirungen	—
Kennzeichen der löslichen Wismuthverbindungen	527
Metallurgie	—
Antimon	528
Verbindungen mit Sauerstoff	529
Antimonoxyd	—
Antimonsäure	530
Antimonige Säure	531
Antimonoxydsalze	—
Antimonwasserstoffgas	532
Verbindungen mit Schwefel	—
Dreifach-Schwefelantimon	533
Fünffach-Schwefelantimon	534
Verbindungen mit Chlor	535
Dreifach-Chlorantimon	—
Fünffach-Chlorantimon	536
Kennzeichen der löslichen Antimonverbindungen	—
Legirungen	537
Metallurgie	—
Kupfer	539
Verbindungen mit Sauerstoff	540
Kupferoxydul	541
Kupferoxyd	—
Kupferoxydulsalze	542
Kupferoxydsalze	—
Schwefelsaures Kupferoxyd	543
Schwefeligsaures Kupferoxydoxydul	544
Salpetersaures Kupferoxyd	545
Kohlensaures Kupferoxyd	—
Arsenigsaures Kupferoxyd	546
Verbindungen mit Schwefel	—
Verbindungen mit Chlor und Jod	547
Halb-Chlorkupfer	—
Einfach-Chlorkupfer	548
Halb-Jodkupfer	—
Legirungen	—
Legirungen mit Zink	—
Legirungen mit Zinn	549
Metallurgie	551
Uran	552
Verbindungen mit Sauerstoff	553

Seite
Uranoxydul 553
Uranoxyd —
Uranoxydulsalze —
Uranoxydsalze 554
Salpetersaures Uranoxyd —
Verbindungen mit Chlor —

Titan 555

Titansäure 556
Verbindungen mit Chlor 557
Stickstofftitan 558

Wolfram —

Wolframsäure 559
Verbindungen mit Chlor —
Schwefelwolfram 560

Molybdän —

Verbindungen mit Sauerstoff 561
Molybdänoxydul —
Molybdänoxyd —
Molybdänsäure —
Molybdänsaures Ammoniak 562
Molybdänsaures Bleioxyd —
Verbindungen mit Chlor —
Verbindungen mit Schwefel 563

Quecksilber —

Verbindungen mit Sauerstoff 565
Quecksilberoxydul —
Quecksilberoxyd 566
Quecksilberoxydulsalze —
Salpetersaures Quecksilberoxydul 567
Chromsaures Quecksilberoxydul —
Quecksilberoxydsalze 568
Salpetersaures Quecksilberoxyd —
Schwefelsaures Quecksilberoxyd 569
Chromsaures Quecksilberoxyd —
Stickstoffquecksilber —
Schwefelquecksilber 570
Verbindungen mit Chlor, Jod und Cyan 571
Halb-Chlorquecksilber —
Einfach-Chlorquecksilber 572
Einfach-Jodquecksilber 574
Halb-Jodquecksilber —
Cyanquecksilber —
Legirungen oder Amalgame 575
Metallurgie 576

Seite

Silber 577
Verbindungen mit Sauerstoff 579
Silberoxyd —
Silberhyperoxyd —
Silberoxyd-Ammoniak 580
Silberoxydsalze —
Salpetersaures Silberoxyd 582
Schwefelsaures Silberoxyd 584
Kohlensaures Silberoxyd —
Schwefelsilber —
Chlorsilber 585
Bromsilber 586
Jodsilber —
Cyansilber 587
Legirungen —
Probiren der Legirungen 588
Auf trocknem Wege —
Auf nassem Wege 591
Metallurgie —

Gold 594
Verbindungen mit Sauerstoff 596
Goldoxydul —
Goldoxyd —
Verbindungen mit Chlor 597
Dreifach-Chlorgold —
Einfach-Chlorgold —
Cyangold —
Goldpurpur 598
Legirungen 599
Vergoldung und Versilberung 600
Vergoldung durch Eintauchen —
Galvanische Vergoldung 601
Galvanische Versilberung 602
Galvanoplastik 603
Probiren der Legirungen 605
Metallurgie —

Platin 607
Verbindungen mit Sauerstoff 611
Platinoxydul —
Platinoxyd —
Platinoxydsalze 612
Verbindungen mit Chlor —
Einfach-Chlorplatin —
Zweifach-Chlorplatin 613
Platinbasen —
Platincyanverbindungen 614
Gewinnung 615

	Seite
Palladium	615
Palladiumoxydul	616
Palladiumoxyd	—
Iridium	617
Iridiumoxydul	618
Iridiumsesquioxyd	—
Iridiumoxyd	—
Chloriridium	—
Osmium	619
Osmiumsäure	—
Chlorosmium	—
Gewichtsverhältnisse der chemischen Verbindungen	620
Lehre von den chemischen Aequivalenten	—
Gesetz der Verbindungen in festen Verhältnissen	621
Gesetz der Verbindungen in multiplen Verhältnissen	—
Begriff der Aequivalente	628
Tafel der chemischen Aequivalente der einfachen Stoffe	634
Chemische Formeln	636
Aequivalente der Verbindungen	—
Gesetze der Volumverhältnisse	642
Volumverhältnisse der gasförmigen Verbindungen	—
Specifisches Volum der festen und flüssigen Stoffe	646
Gesetz der specifischen Wärme der Körper	649
Theorie der Atome	651

Dritter Theil.

Organische Verbindungen.

Zusammengesetzte Radicale	655
Gepaarte Verbindungen	657
Bestandtheile der organischen Verbindungen	—
Organische Elementaranalyse	658
Prüfung auf Stickstoffgehalt	—
Prüfung auf Schwefelgehalt	659
Prüfung auf Phosphorgehalt	—
Prüfung auf Chlor-, Brom-, Jodgehalt	660
Quantitative Elementaranalyse	—
Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs	—

Seite
Bestimmung des Sauerstoffs 664
Bestimmung des Stickstoffs 665
Ermittelung der chemischen Formel chemischer Verbindungen 668
Bestimmung des Aequivalents von Säuren 670
Bestimmung des Aequivalents von Basen 671
Bestimmung des Aequivalents indifferenter Stoffe 673
Dampfdichte organischer Verbindungen —
Allgemeine chemische Eigenschaften der organischen Verbindungen 675
Einwirkung des Sauerstoffs —
Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod 676
Einwirkung der Salpetersäure 678
Einwirkung der Chromsäure 680
Einwirkung der Schwefelsäure —
Einwirkung der Phosphorsäure 682
Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors und des Phosphoroxychlorids —
Einwirkung der Alkalien 683
Einwirkung des Ammoniaks 684
Einwirkung der Oxyde der schweren Metalle 686
Einwirkung der Hitze —
Destillation im Vacuum 687
Freiwillige Zersetzung 689
Fäulniss —
Gährung 690
Verwesung 691
Isomere Körper —
Metamere Körper 692
Polymere Körper —
Homologe Reihen 693
Regelmässigkeit des Siedepunktes homologer Körper . . . 694

I. Organische Säuren —

Säuren des Cyans 696
Cyansäure —
Cyansaure Salze 697
Cyanursäure —
Schwefelcyanwasserstoffsäure 698
Schwefelcyanmetalle 699
Säuren der allgemeinen Formel $C_{2n} H_{2n} O_4$ —
Flüssige fette Säuren 701
Ameisensäure —
Essigsäure 702
Essigsaure Salze 704
Essigsaures Kali —
Essigsaures Natron —
Einfach essigsaures Bleioxyd 705
Halb essigsaures Bleioxyd —

Seite
Drittel-essigsaures Bleioxyd 705
Essigsaures Kupferoxyd —
Substitutionsproducte der Essigsäure —
Verwandlungen der Essigsäure 706
Aceton . —
Weitere Verbindungen des Radicals der Essigsäure —
Aldehyd —
Chloracetyl 707
Acetamid 708
Acetonitril —
Chloral . —
Buttersäure 709
Baldriansäure —
Caprinsäure 710
Feste fette Säuren 711
Margarinsäure —
Stearinsäure 712
Cerotinsäure 713
Säuren der allgemeinen Formel $C_{2n} H_{2(n-1)} O_4$. . —
Oelsäure 714
Seifen und Pflaster 715
Säuren der allgemeinen Formel $C_{2n} H_{2(n-4)} O_4$. . . 716
Benzoësäure —
Bittermandelöl 717
Chlorbenzoyl —
Wasserfreie Benzoësäure 718
Benzoë-Essigsäure —
Benzol . 719
Phenylsäure —
Mehrbasische Säuren 720
Säuren der allgemeinen Formel $C_{2n} H_{2n-2} O_8$. . . —
Bernsteinsäure 721
Säuren der allgemeinen Formel $C_n H_n O_{12}$ 722
Milchsäure —
Einzelnstehende organische Säuren 723
Aepfelsäure —
Weinsäure 724
Citronensäure 725
Hippursäure —
Harnsäure 726

II. Alkohole und deren Verwandlungsproducte . . 727

Methyloxydhydrat (Holzgeist) 728
Aethyloxydhydrat (Weingeist) 729
Aethyl . 730
Aethyloxyd 731
Chloräthyl 732
Jodäthyl —

Seite
Stibäthyl . . . 732
Verbindungen des Aethyloxyds . . . 733
Neutrale zusammengesetzte Aetherarten . . . 734
Salpeterigsaures Aethyloxyd . . . —
Essigsaures Aethyloxyd . . . —
Aethersäuren . . . —
Aetherschwefelsäure . . . —
Aetherweinsäure . . . 735
Xanthogensäure . . . —
Verwandlungen der Aethylverbindungen . . . —
Amyloxydhydrat . . . 736
Glycerin . . . 737
Fette (Glyceride) . . . 738

III. Organische Basen . . . 739

Sauerstofffreie Basen . . . 741
Basen der allgemeinen Formel $C_{2n} H_{2n+3} N$. . . 742
Aethylamin . . . 743
Trimethylamin . . . —
Basen der allgemeinen Formel $C_{2n} H_{2n-5} N$. . . —
Anilin . . . 744
Nicotin . . . —
Thialdin . . . 745
Sauerstoffhaltige Basen . . . —
Teträthylammoniumoxyd . . . 746
Chinin . . . 747
Morphin . . . —
Kaffein . . . 748
Kreatinin . . . —
Kreatin . . . 749
Glycocoll . . . —
Harnstoff . . . —

IV. Indifferente organische Verbindungen . . . 750

Kohlenhydrate . . . 751
Rohrzucker . . . —
Traubenzucker . . . 752
Milchzucker . . . —
Gummi . . . 753
Stärkmehl . . . 754
Pflanzenfaser . . . 755
Schiessbaumwolle . . . —
Gepaarte Zuckerverbindungen (Glucoside) . . . 756
Galläpfel-Gerbsäure . . . —
Gallussäure . . . 757
Salicin . . . —
Farbestoffe . . . 758
Alizarin . . . 759

	Seite
Indigblau	759
Indigweiss	760
Bitterstoffe, Süssstoffe	761
Athamantin	—
Mannit	762
Aetherische Oele	—
Kohlenwasserstoffe	763
Terpentinöl	764
Sauerstoffhaltige Oele	—
Campher	765
Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl	—
Schwefelhaltige ätherische Oele	766
Knoblauchöl	—
Senföl	—
Harze	767
Eiweissartige Stoffe	—

Einleitung.

1. Es ist immer schwierig Anfängern eine genaue und zugleich verständliche Definition von derjenigen Wissenschaft zu geben, welche sie kennen lernen wollen; eine strenge Definition erfordert nämlich im Allgemeinen schon die Kenntniss eines Theils der Erscheinungen, mit welchen sich diese Wissenschaft beschäftigt. Wir wollen daher lieber, durch Anführung einiger Beispiele, einen Begriff von chemischen Erscheinungen zu geben versuchen, und wählen dazu solche aus, welche sich am häufigsten uns zeigen oder am leichtesten sich hervorrufen lassen.

Wenn man die verschiedenen in der Natur vorkommenden Körper mit einander in Berührung bringt, so zeigen sich sehr verschiedenartige Erscheinungen. Die Körper erhalten entweder vorübergehend andere Eigenschaften, ohne dabei ihr natürliches Aussehen und ihr Gewicht zu verändern; oder die Erscheinungen rühren im Gegentheil von einer tief eingreifenden Veränderung in dem Wesen der vorhandenen Körper her, in Folge deren neue Körper entstehen, welche in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften von den ursprünglich vorhandenen vollkommen verschieden sind. Die ersten Erscheinungen gehören in das Gebiet der Physik; beispielsweise führen wir folgende an:

Ein Glasstab, oder eine Stange von Schwefel oder Siegellack, werden elektrisch, wenn man sie mit Tuch reibt, und erlangen dadurch die Eigenschaft, leichte Körper, wie die Fahne einer Feder oder Papierschnitzel, anzuziehen. Ein eiserner Stab nimmt in Berührung mit einem Magnet, oder überhaupt in der Nähe desselben, die Eigenschaft des Magnets an, eiserne Gegenstände anzuziehen; diese Eigenschaft geht sogleich verloren, sobald der Eisenstab aus der Nähe des Magnets weggenommen wird. Reibt man einen Stab von Stahl gegen einen Magnet, so wird er selbst

zum Magnet und zieht eiserne Gegenstände auch nach der Wegnahme des Magnets an, welcher ihm diese Eigenschaft mitgetheilt hat. In allen diesen Fällen haben die genannten Körper neue Eigenschaften erlangt, die mehr oder weniger andauern, aber sie haben ihre besonderen Eigenschaften nicht verloren.

Wenn man Kupferfeile mit Schwefel innig mischt, so beobachtet man keine besondere Erscheinung; die Theilchen der beiden Stoffe bleiben mit einander vermischt, und wie fein zertheilt sie auch sein mögen, mittelst des Mikroskops lassen sie sich immer von einander unterscheiden. Erhitzt man aber dasselbe Gemenge in einem kleinen Glaskolben, so tritt sehr bald eine auffallende Veränderung ein: die Masse wird glühend, überschüssiger Schwefel verdampft, und wenn man hierauf die Masse durch das Mikroskop beobachtet, so lässt sich weder Schwefel noch Kupfer mehr darin entdecken, selbst dann nicht, wenn man sie zum feinsten Staub zerrieben hat. Kupfer und Schwefel haben hierbei sich in einem bestimmten Verhältniss innig mit einander vereinigt: sie haben sich verbunden, und das Product dieser Verbindung ist ein neuer Körper, das Schwefelkupfer, welches durch sein Aussehen und seine besonderen Eigenschaften sich von Kupfer und Schwefel, aus denen es entstanden ist, wesentlich unterscheidet. Diese letzte Erscheinung gehört dem Gebiet der Chemie an.

Eine Eisenstange bekleidet sich an feuchter Luft mit einem gelben Stoff, dem Rost, und nach hinreichend langer Zeit verwandelt sie sich ihrer ganzen Masse nach in denselben Körper. Auch dieses ist eine chemische Erscheinung; es hat eine Verbindung stattgefunden, wodurch die Veränderung bewirkt worden ist, wenn auch die hierbei einwirkenden Stoffe weniger in die Augen fallen, als in dem ersten Beispiel. Das Eisen hat sich allmälig mit einem Bestandtheile der atmosphärischen Luft, nämlich dem Sauerstoff, verbunden; es wurde dadurch in einen neuen Körper, in Eisenoxyd, verwandelt, welches sich seinerseits, so wie es sich bildete, mit dem in der Luft dampfförmig enthaltenen Wasser vereinigte, wodurch ein dritter Körper, das Eisenoxydhydrat, entstand, und lezteres ist das Endproduct, der Rost.

Die Chemie ist also der Theil der Naturwissenschaft, welcher sich mit den bei der Berührung der Körper eintretenden Erscheinungen beschäftigt, in so fern diese eine vollständige Aenderung in dem Wesen der Körper bewirken. Der Vorgang bei der Verbindung oder Zersetzung der Körper, welchen die Chemie genauer untersucht, ist immer von Erscheinungen begleitet, die ins Ge-

biet der Physik gehören, wie z. B. die Entwickelung von Wärme oder Elektricität; der Chemiker benutzt diese physikalischen Kräfte mit Vortheil, um die chemischen Veränderungen, welche er bewirken will, zu leiten. Es ist hiernach einleuchtend, dass diese beiden Wissenschaften fortwährend in einander eingreifen, und dass das Studium derselben gleichzeitig stattfinden muss.

2. Unterscheidung der Körper in einfache und zusammengesetzte Stoffe. — Die Chemiker unterscheiden einfache und zusammengesetzte Stoffe. Mit letzterem Namen bezeichnet man diejenigen Körper, aus welchen man mehrere, unter sich und von dem ursprünglichen Körper in den Eigenschaften verschiedene Stoffe ausscheiden kann. Das gewöhnliche Kochsalz lässt sich z. B. in zwei Stoffe zerlegen: in Chlor und in Natrium; der Salpeter kann in Salpetersäure und in Kali zersetzt werden. Diese beiden letzten Körper sind selbst wieder zusammengesetzte Stoffe; denn das Kali besteht aus Kalium und Sauerstoff, die Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff. Chlor, Natrium, Kalium, Sauerstoff und Stickstoff dagegen sind niemals in andere Stoffe zerlegt worden, welchen Einwirkungen man sie auch in den Laboratorien ausgesetzt hat. Aus diesem Grunde hat man sie einfache oder unzerlegbare Stoffe (Elemente) genannt.

Man nennt also diejenigen Stoffe einfache, welche mittelst der gegenwärtig uns zu Gebote stehenden Mittel nicht in andere Stoffe sich zerlegen lassen. Wir behaupten deshalb noch nicht, dass diese Körper wirklich unzerlegbar seien; es kann sehr leicht geschehen, dass künftige Fortschritte der Wissenschaft uns in den Stand setzen, Zersetzungen zu bewirken, wozu unsere jetzigen Mittel nicht ausreichen, und dass in diesem Falle eine gewisse Anzahl von Körpern, die wir jetzt als einfache betrachten, vielleicht selbst alle diese Stoffe, als zusammengesetzt erkannt werden.

3. Theilbarkeit des Stoffes. Die tägliche Erfahrung lehrt uns, das die Körper in sehr kleine Theilchen zerlegt werden können; betrachtet man diese durch ein hinlänglich vergrösserndes Mikroskop, so erscheinen sie als grobe Stücke, von denen man wohl begreift, dass sie sich noch in viele Theile spalten lassen. Die Chemiker halten indessen die Theilbarkeit des Stoffes nicht für unbegrenzt; sie nehmen vielmehr an, dass die Körper in letzter Form aus äusserst kleinen, durch mechanische Mittel untheilbaren Theilchen bestehen, welche sie Moleküle

oder Atome nennen. Die Moleküle der einfachen Stoffe sind natürlich auch einfach; die Moleküle der zusammengesetzten Stoffe bestehen aus mehreren einfachen Molekülen; alle diese zusammengesetzten Moleküle eines Stoffes sind unter sich ähnlich und in gleicher Weise geordnet.

4. Verschiedene Aggregatzustände der Körper. Die Körper zeigen sich in drei verschiedenen Zuständen, sie sind fest, tropfbar flüssig oder gasförmig. Einige Körper lassen sich leicht in den drei verschiedenen Zuständen erhalten; so nimmt das bei der gewöhnlichen Temperatur des Sommers tropfbar flüssige Wasser, in der Winterkälte den festen Zustand, als Eis, an, während es durch die Einwirkung der Wärme leicht in den gasförmigen Zustand oder in Dampf übergeht. Eine grosse Anzahl von Körpern kann man in zwei Zuständen erhalten, in dem tropfbar flüssigen und dem festen; hierher gehören die meisten Metalle, wie Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Gold u. s. w. Einige, wie Eisen und Platin, erfordern indessen, um aus dem festen in den flüssigen Zustand überzugehen, die höchste Temperatur, welche wir in unseren Oefen erzeugen können. Man ist in der letzten Zeit mittelst der galvanischen Säule dahin gelangt, noch weit höhere Temperaturen hervorzubringen, und dadurch mehrere Metalle, namentlich Gold, Silber, Kupfer u. s. w., in den gasförmigen Zustand überzuführen.

Die Mehrzahl der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Substanzen nimmt den tropfbar flüssigen Zustand an, wenn man sie gleichzeitig einem starken Druck und einer niederen Temperatur aussetzt. Das Wasserstoffgas, Stickstoffgas und Sauerstoffgas sind die einzigen einfachen Gase, welche bis jetzt noch nicht zu Flüssigkeiten sich verdichten liessen; aber es ist kaum zu bezweifeln, dass auch diese Stoffe in tropfbar flüssige Form übergehen werden, wenn man einen stärkeren Druck und eine grössere Kälte anwenden kann.

Die Mehrzahl der in tropfbar flüssige Form übergeführten Gase lässt sich durch starke Kälte in feste Form bringen. Man braucht hierzu nur den Druck, welcher das Gas in flüssiger Form erhält, allmälig zu vermindern, so dass dasselbe wieder Gasform annimmt; da bei dem Uebergang in Gasform eine gewisse Menge von Wärme gebunden (latent) wird, welche das Gas der übrigen Flüssigkeit entzieht, so erniedrigt sich die Temperatur der Flüssigkeit so sehr, dass sie häufig zu einer festen Masse erstarrt.

Man kann hieraus schliessen, dass alle in der Natur vorkom-

menden Körper fähig sind, die drei Aggregatzustände anzunehmen, wenn sie einer geeigneten Temperatur und einem hinreichenden Druck ausgesetzt werden. Es ist indessen zu bemerken, dass eine grosse Anzahl fester Körper nicht in flüssige Form übergeführt werden kann, weil sie durch Einwirkung der Wärme eine Zersetzung erleiden. So zersetzt sich der kohlensaure Kalk in der Rothglühhitze, indem einer seiner Bestandtheile, das Kohlensäuregas, entweicht, bevor eine Schmelzung eingetreten ist. Man kann aber die Entwickelung von Kohlensäure verhindern, wenn man den kohlensauren Kalk in einem hermetisch verschlossenen Flintenlauf erhitzt; in diesem Falle schmilzt der kohlensaure Kalk bei einer Temperatur, welche den Hitzgrad nur wenig übertrifft, bei welchem derselbe in freier Luft unter Entweichen der Kohlensäure zersetzt wird.

5. Cohäsionskraft. Die Kraft, welche die gleichen Moleküle eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers vereinigt hält, nennt man Cohäsionskraft. Diese Kraft ist in festen Körpern sehr gross, in Flüssigkeiten ist sie kaum merklich und in Gasen fehlt sie vollkommen. In letzteren stossen sogar die Theilchen einander ab und werden nur durch den Druck der Wände, in welchen das Gas eingeschlossen ist, in der vorhandenen Entfernung erhalten.

6. Chemische Verwandtschaft. Die Kraft, welche die einfachen Moleküle eines zusammengesetzten Moleküls vereinigt, nennt man chemische Verwandtschaft, Affinität. Sie ist die Ursache der Verbindung der Moleküle verschiedener einfacher Stoffe unter einander zu zusammengesetzten Stoffen. Die chemische Verwandtschaft zweier Stoffe bleibt sich nicht unter allen Umständen gleich; sie wechselt vielmehr je nach den Verhältnissen, in welchen sich dieselben befinden; zwischen zwei festen Körpern äussert sie sich nur schwierig, weil keine hinlängliche Berührung der einzelnen Moleküle stattfinden kann. Die Körper müssen vertheilt sein, wenn die chemische Verwandtschaft sich äussern soll. Diese Vertheilung wird durch mechanisches Pulvern nur unvollkommen bewirkt, vollkommen aber durch Ueberführung derselben in den flüssigen oder Gaszustand. Die alten Chemiker drückten diese Thatsache durch den Satz aus: Corpora non agunt, nisi soluta. In einigen Fällen ist es hinreichend, wenn nur der eine Körper sich in dem flüssigen oder gasförmigen Zustande befindet.

Die chemische Verwandtschaft ändert sich oft mit der Temperatur bedeutend; Kalk und Kohlensäure vereinigen sich leicht

bei gewöhnlicher Temperatur und bilden kohlensauren Kalk, welcher in der Glühhitze sich wieder zersetzt und Kohlensäure entweichen lässt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verwandtschaft zwischen Kalk und Kohlensäure sehr gross, während bei der Glühhitze diese Verwandtschaft gleich null ist.

7. Gesetz der vielfachen (multiplen) Proportionen*). — Wenn zwei Körper *A* und *B* sich verbinden, so vereinigt sich ein Molekül von *A* mit 1, 2, 3, 4 Molekülen von *B*; oder auch 2 Moleküle von *A* verbinden sich mit 1, 3, 5, 7 Molekülen von *B*, oder endlich 3 Moleküle von *A* vereinigen sich mit 4, 5, 7 Molekülen von *B*, und so fort. Es ist hiernach klar, dass in den verschiedenen Verbindungen, welche eine Substanz *B* mit demselben Gewicht einer Substanz *A* eingehen kann, die Gewichte der Substanz *B* unter sich in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss stehen müssen. Diese durch vielfache Versuche vollkommen festgestellte Thatsache ist der hauptsächlichste Beweisgrund der Chemiker für die begrenzte Theilbarkeit des Stoffes und für die Existenz untheilbarer Moleküle. Die Erfahrung hat ferner gelehrt, dass die einfachsten Verhältnisse bei weitem am häufigsten vorkommen; so findet man in den Verbindungen gewöhnlich die Verhältnisse 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; oder 2 : 3; 2 : 5; 2 : 7. Dieses Gesetz, welches die Verhältnisse, nach welchen sich zwei Stoffe verbinden können, feststellt, führt den Namen: Gesetz der vielfachen Proportionen. Wir werden in der Folge, wenn wir die zusammengesetzten Körper näher betrachten, die Thatsachen, welche dieses Gesetz auf eine unbestreitbare Weise darlegen, kennen lernen.

8. Von den verschiedenen Eigenschaften, welche zur Unterscheidung der Stoffe dienen. Um die verschiedenen Körper zu beschreiben, um sie von einander zu unterscheiden, benutzt man die Eigenschaften derselben, welche bald durch das verschiedene Aussehen, oder durch physikalische Eigenschaften, bald durch die Eindrücke, welche sie auf unsere Organe machen, sich zu erkennen geben. Folgendes sind die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften, zu welchen der Chemiker bei der Beschreibung eines Stoffes seine Zuflucht nimmt:

1. Die Beschaffenheit des Aggregatzustandes eines Körpers,

*) Dieses Gesetz wurde zuerst von Dalton 1807 aufgestellt.

d. h. die Verhältnisse der Temperatur und des Drucks, unter welchen der Körper den festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand annimmt.

2. Seine Farbe in diesen verschiedenen Zuständen.
3. Die Art seines Glanzes, in so weit dieser durch Vergleichung sich angeben lässt. So sagt man z. B. metallglänzend, glasglänzend, harzglänzend.
4. Die grössere oder geringere Härte des Körpers, wenn derselbe fest ist, oder seine mehr oder weniger vollkommen flüssige Beschaffenheit, im tropfbar flüssigen Zustande.
5. Sein specifisches Gewicht oder seine Dichtigkeit, d. h. das Gewicht der Raumeinheit des Körpers, verglichen mit dem Gewicht der Raumeinheit von Wasser, für flüssige und feste Körper; oder verglichen mit dem Gewicht der Raumeinheit von atmosphärischer Luft für Gase.
6. Die regelmässigen oder Krystallformen der Stoffe.
7. Das Aussehen eines frischen Bruches an festen Körpern. So unterscheidet man glasartigen, krystallinischen, blättrigen oder körnigen Bruch u. s. w.

Man giebt ausserdem noch den Eindruck an, welchen der Stoff auf die Geschmacks-, Geruchs- und Gefühlsorgane macht; man vergleicht den Geschmack und den Geruch verschiedener Stoffe untereinander; man sagt, dass ein Körper sich rauh oder fettig anfühlt u. s. w.

Unter den physikalischen Eigenschaften, welche angegeben wurden, sind einige einer genaueren Bestimmung durch Zahlen fähig, und diese Eigenschaften haben für die Beschreibung der Körper den grössten Werth. Es gehört hierher namentlich das specifische Gewicht und der Temperaturgrad, in welchem eine Aenderung des Aggregatzustandes eintritt. Die genaue Bestimmung der Krystallform giebt ebenfalls eines der wichtigsten Kennzeichen für die Stoffe ab; das Studium der Krystallform spielt ausserdem auch bei der Ordnung der Stoffe in Gruppen und bei neuen chemischen Theorien eine Hauptrolle.

9. Von den Krystallformen. Betrachtet man die verschiedenen in der Natur vorkommenden festen Körper nur oberflächlich, so wird man leicht zu dem Glauben verleitet, dass ihre äussere Form keine Regelmässigkeiten darbiete, und dass sie unendlich wechseln könne. Wenn man aber diese Körper genauer untersucht, so findet man, dass die Mehrzahl derselben unter gewissen Umständen die Fähigkeit besitzt, regelmässige Formen anzunehmen, und zwar in der Art, dass die Krystallformen ver-

schiedener Individuen derselben Art einander vollkommen ähnlich sind. Dies geht noch weiter. Die meisten Substanzen, welche äusserlich eine unregelmässige Form zu besitzen scheinen, zeigen auf ihrem frischen Bruch bestimmte Anzeichen eines regelmässigen oder krystallinischen Gefüges; in diesem Falle besteht die ganze Masse des Körpers aus einem Haufwerk einer Unzahl von kleinen, in einander verwebten Kryställchen. Diese kleinen Krystalle haben zuweilen eine so geringe Grösse, dass man sie nur mittelst der Loupe oder des Mikroskops unterscheiden kann, und man darf hiernach wohl annehmen, dass es noch viel kleinere giebt, die sich unserem Auge entziehen.

Das krystallinische Gefüge der Körper ist nicht etwa ein Ausnahmefall, sondern im Gegentheil bei weitem der allgemeinere Fall.

Die meisten Substanzen, die der Chemiker im Laboratorium darstellt, besitzen die Fähigkeit zu krystallisiren, d. h. regelmässige geometrische Form anzunehmen; wenn dies unter den nämlichen Bedingungen geschieht, so findet man die verschiedenen Krystallindividuen einander vollkommen ähnlich; hierdurch ist die Krystallform eines der sichersten Merkmale zur Unterscheidung krystallisirbarer Stoffe von einander.

Das Studium der Krystallgestalten bildet den Gegenstand einer eigenen Wissenschaft, der Krystallographie.

10. Geht ein Körper aus dem flüssigen (geschmolzenen oder gelösten) oder gasförmigen Zustand in den festen über, ohne zuvor einen unvollkommenen flüssigen, z. B. teigartigen Zustand anzunehmen, so ordnen sich seine Moleküle in allen Fällen nach Gesetzen der Symmetrie, die für jeden Körper eigenthümlich sind, und der Körper nimmt Krystallform an. Wenn das Festwerden rasch durch die ganze Masse stattfindet, so bleiben die Krystalle klein und der Bruch des festen Körpers erscheint dem blossen Auge unregelmässig und körnig; aber mittelst des Mikroskops kann man in den meisten Fällen erkennen, dass die ganze Masse des Körpers ein Haufwerk verwirrter Kryställchen darstellt. Andere Körper dagegen werden beim raschen Erstarren gehindert, regelmässige Formen anzunehmen; ihre Theilchen lagern sich unregelmässig, nicht nach bestimmten Richtungen, wie in den Krystallen: solche Körper nennt man amorph (gestaltlos, von α privativum und μορφή Gestalt).

11. Um einen Körper aus dem geschmolzenen Zustand in krystallinische Form überzuführen, erhitzt man eine etwas beträchtliche Menge desselben in einem Tiegel zum Schmelzen und

lässt ihn hierauf bei vollkommener Ruhe langsam erkalten. Zuerst erstarrt die obere Schicht und diejenige, welche mit der Wand des Gefässes in Berührung ist, bei weiterem Erkalten gruppiren sich die neu sich abscheidenden Moleküle im Inneren auf den schon festgewordenen Theilchen, je nach dem eigenthümlichen Symmetriegesetz des Körpers, zu grösseren Krystallen, welche mitten durch den noch flüssigen Theil der Masse gehen. Wenn man überzeugt ist, dass schon ein beträchtlicher Theil der Masse fest geworden ist, durchstösst man mit einem scharfen Eisen die obere Kruste und giesst schnell den noch flüssig gebliebenen Theil durch die Oeffnung aus. Bei vorsichtiger Wegnahme der oberen Kruste findet man dann das Innere des Gefässes häufig mit sehr vollkommen ausgebildeten Krystallen bekleidet. Schwefel und Wismuth krystallisiren besonders gut auf diese Art.

12. Diejenigen Körper, deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck niedriger ist als ihr Schmelzpunkt, krystallisiren leicht bei ihrem Uebergang aus dem gasförmigen Zustand in den festen, oder, wie man sagt, bei der Sublimation.

Man kann diejenigen Körper, deren Siedepunkt bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre nur wenig höher ist als ihr Schmelzpunkt, in gleicher Weise krystallisiren, indem man sie auf eine unter ihrem Schmelzpunkt liegende Temperatur erhitzt, bei welcher sie schon reichliche Dämpfe entwickeln.

Wenn man z. B. in eine grosse Glasflasche einige Stücke von Kampher bringt und diese auf eine nur bis 30° erwärmte Platte stellt, während die Temperatur der Umgebung niedriger ist, so bekleidet sich der obere Theil der Flasche mit Kampherkrystallen, welche sich aus dem Dampf absetzen, der von den unten befindlichen, auf 30° erwärmten Kampherstücken entweicht. Wenn man in einer thönernen Retorte Arsen zum Rothglühen bringt, so bedecken sich in gleicher Weise die Wölbung und der Hals der Retorte mit Krystallen von sublimirtem Arsen.

13. Die in Flüssigkeiten löslichen Körper nehmen regelmässige, krystallinische Formen an, wenn man das Lösungsmittel langsam unter solche Bedingungen versetzt, in welchen es die ursprünglich aufgenommene Menge des Körpers nicht mehr ganz gelöst behalten kann. Das Lösungsmittel besitzt nicht bei allen Temperaturen dasselbe Lösungsvermögen für den nämlichen Stoff; in der Regel nimmt es in der Wärme eine grössere Menge davon auf, als in der Kälte, so dass aus einer in der Wärme mit einem Körper gesättigten Lösung, bei langsamem Erkalten und vollkommener Ruhe, die Theilchen, welche in der kälter gewor-

denen Flüssigkeit nicht mehr gelöst bleiben können, sich abscheiden und dabei nach ihren eigenthümlichen Symmetriegesetzen ordnen. Das salpetersaure Kali, oder der Salpeter, krystallisirt leicht in dieser Weise. Wenn die Abkühlung schnell erfolgt, oder wenn die Flüssigkeit fortwährend umgerührt wird, so tritt eine gestörte Krystallisation ein, es bilden sich dann nur kleine, krystallinische Körner. In anderen Fällen lässt man einen in einer Flüssigkeit gelösten Stoff dadurch krystallisiren, dass man das Lösungsmittel verdampft, und so die Menge desselben vermindert; nach einiger Zeit ist sie zu klein, um noch die ganze Menge des Körpers gelöst zu behalten; dieser scheidet sich alsdann allmälig in krystallinischer Form ab. Auf diese Weise wird das Kochsalz in Krystallen erhalten. Wasser, Alkohol und Aether sind die gewöhnlich in den Laboratorien angewendeten Lösungsmittel; seltener benutzt man auch Schwefelkohlenstoff.

Man nennt die Krystallisation der Körper mitteslt Auflösungen Krystallisation auf nassem Wege, während man mit: Krystallisation auf trocknem Wege die Ueberführung der Körper in Krystalle durch Erkalten nach dem Schmelzen oder nach der Verflüchtigung bezeichnet.

14. Der Schwefel krystallisirt, wie erwähnt, leicht nach dem Schmelzen; man kann ihn auch auf nassem Wege krystallisirt erhalten· zu diesem Zwecke braucht man ihn nur in Schwefelkohlenstoff zu lösen und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten zu lassen. Der Schwefel scheidet sich hierbei in schönen Krystallen ab; die Gestalt dieser Krystalle ist aber sehr verschieden von der Krystallgestalt des durch Schmelzen erhaltenen Schwefels, und beide Formen zeigen durchaus verschiedene krystallographische Symmetriegesetze. Derselbe Körper kann hiernach in verschiedenen Gestalten erhalten werden, welche nicht denselben Symmetriegesetzen gehorchen; aber dies findet nur dann statt, wenn die Krystallisation unter von einander abweichenden Verhältnissen stattfindet, wie z. B. bei sehr verschiedenen Temperaturen. Der geschmolzene krystallisirende Schwefel gehorcht den Kräften, welche bei einer Temperatur von 111 Grad auf ihn einwirken, wo er feste Form annimmt, während der durch freiwillige Verdunstung aus einer Lösung von Schwefelkohlenstoff sich abscheidende Schwefel seine Moleküle nach den bei gewöhnlicher Temperatur auf ihn einwirkenden Kräften ordnet; man begreift leicht, dass diese Kräfte unter so verschiedenen Verhältnissen, hinreichend von einander abweichen können, um

die Bildung geometrischer Polyëder, von sehr unähnlichem Symmetriegesetz, zu veranlassen.

Häufig befinden sich daher die Moleküle, welche sich in hoher Temperatur geordnet haben, wenn der Körper die gewöhnliche Temperatur angenommen hat, unter der Einwirkung von Kräften, welche von den bei ihrer Krystallisation thätigen sehr verschieden sind. In solchen Fällen beobachtet man gewöhnlich, dass die, kurz nach ihrer Bildung, vollkommen durchsichtigen Krystalle nach einiger Zeit undurchsichtig und pulverförmig werden. Es findet eine Formänderung statt, weil die Moleküle, in Folge der in niederer Temperatur auf sie wirkenden Kräfte, sich anders zu ordnen streben. Nachdem diese Aenderung stattgefunden hat, kann man mittelst des Mikroskops häufig erkennen, dass die Masse aus kleinen Krystallstücken zusammengesetzt ist, welche sämmtlich die Gestalt des bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten Stoffes besitzen. Bei den durch Schmelzen erhaltenen Krystallen des Schwefels ist diese Umsetzung sehr auffallend; anfangs sind sie von bernsteingelber Farbe, vollkommen durchsichtig und etwas biegsam; nach einigen Tagen zeigen sie indessen ein durchaus verschiedenes Ansehen; sie haben ihre Durchsichtigkeit verloren, sind spröde geworden, und wenn man das Pulver unter dem Mikroskop untersucht, so sieht man, dass es aus kleinen Krystallen besteht, welche den aus einer Lösung von Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Schwefelkrystallen gleichen.

Man nennt die Körper, welche die Eigenschaft besitzen, unter abweichenden Verhältnissen in zwei Formen von verschiedenen Symmetriegesetzen zu krystallisiren, dimorphe Körper, und die Eigenschaft selbst hat den Namen Dimorphismus erhalten.

15. Wir werden in dem Folgenden sehen, dass verschiedene Stoffe, die eine ähnliche chemische Zusammensetzung besitzen, häufig Krystallgestalten annehmen, welche, obgleich nicht in jeder Beziehung übereinstimmend, doch eine solche äussere Aehnlichkeit besitzen, dass man Unterschiede an beiden nur durch eine sehr genaue Messung der Winkel auffinden kann. Kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, kohlensaures Eisenoxydul, kohlensaures Manganoxydul und kohlensaures Zinkoxyd krystallisiren z. B. alle in Rhomboëdern, deren Winkel zu wenig von einander abweichen, als dass man sie durch blosses Ansehen unterscheiden könnte. Man hat ausserdem gefunden, dass die Substanzen, deren Krystallform so geringe Unterschiede zeigt, sich häufig in beliebigen Verhältnissen ersetzen, wenn sie aus derselben

Lösung krystallisiren. In der Natur findet man in der That Krystalle, welche aus zwei oder einer grösseren Anzahl der vorhergehenden kohlensauren Salze bestehen, die sich in beliebigem Verhältniss vereinigt haben. Diese zusammengesetzten Krystalle zeigen stets die Form eines Rhomboëders und die Winkel desselben besitzen eine zwischen den Winkeln der einfachen kohlensauren Salze stehende Grösse; sie nähern sich am meisten den Winkeln desjenigen Rhomboëders, welches dem in dem Krystall vorwiegenden kohlensauren Salz angehört.

Aus ihrer Auflösung in Wasser krystallisiren bei geeigneten Temperaturen schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd, unter Aufnahme entsprechender Mengen von Wasser, in fast vollkommen übereinstimmenden Gestalten. Diese Temperaturen sind für beide Krystalle nicht vollkommen dieselben, aber sie weichen nur um wenige Grade von einander ab. Legt man in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul einen Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd bei einer Temperatur, die nur wenig von derjenigen entfernt liegt, in welcher das schwefelsaure Eisenoxydul in der nämlichen Form krystallisiren würde, so sieht man den Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd wachsen, indem er Moleküle von schwefelsaurem Eisenoxydul aufnimmt. Wird derselbe Krystall wieder zurück in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gebracht, so nimmt er abermals zu, durch Aufnahme der Moleküle von schwefelsaurem Kupferoxyd, und man kann so durch mehrmalige Wiederholung desselben Verfahrens einen aus abwechselnden Schichten von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd zusammengesetzten Krystall darstellen. An einem Bruch des Krystalls unterscheidet man diese Schichten leicht durch ihre verschiedene Farbe.

Vermischt man die Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul und lässt die Flüssigkeit langsam verdunsten, so enthalten die sich abscheidenden Krystalle gleichzeitig schwefelsaures Kupferoxyd und Eisenoxydul. Die Gestalt dieser Krystalle kommt mit der des schwefelsauren Kupferoxyds überein, abgesehen von kleinen Unterschieden in den Winkeln. Die Mengenverhältnisse der beiden schwefelsauren Salze in den Krystallen können dabei unendlich wechseln, und hängen ganz von den in der ursprünglichen Lösung vermischten Quantitäten der Salze ab.

Man nennt diejenigen Stoffe, welche die Eigenschaft besitzen, in dieser Weise in fast übereinstimmenden Gestalten zu krystallisiren, die nur geringe Unterschiede in der Grösse der

Winkel zeigen, welche ausserdem sich in beliebigen Verhältnissen ersetzen können und dabei immer ähnliche Krystalle bilden, isomorphe Stoffe; die Erscheinung selbst heisst Isomorphismus.

Die Lehre des Isomorphismus ist für die Chemie von der grössten Wichtigkeit; die Chemiker machen bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Körper häufig davon Gebrauch.

Chemische Nomenclatur.

16. Die Zahl der in der Natur sich findenden und der in den Laboratorien hervorgebrachten Körper ist so gross, dass es selbst dem glücklichsten Gedächtniss unmöglich wäre, ihre Namen zu behalten und passend anzuwenden, wenn jeder derselben einen eigenthümlichen, durch Zufall erhaltenen Namen trüge. Es hat sich daher sehr bald das Bedürfniss nach einer systematischen Nomenclatur fühlbar gemacht, in welcher der Name zusammengesetzter Körper durch Vereinigung der Namen der in ihnen enthaltenen einfachen Stoffe gebildet ist, so dass durch den blossen Namen, bis zu einem gewissen Punkt, die Natur des zusammengesetzten Körpers und einige seiner wesentlichsten Eigenschaften ausgedrückt wird. Gegenwärtig ist nur die Benennung der einfachen Stoffe von jeder Regel unabhängig, und der Laune des Entdeckers oder desjenigen überlassen, der zuerst die Eigenschaften desselben beschreibt.

Man kennt jetzt 60 einfache Stoffe, deren Namen nebst den (von den Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen abgeleiteten) Zeichen, wodurch man sie abgekürzt darstellt, hier folgen:

*1.	Sauerstoff	O (von *Oxygenium.*)
*2.	Wasserstoff	H (von *Hydrogenium.*)
*3.	Stickstoff	N (von *Nitrogenium.*)
*4.	Schwefel	S
*5.	Selen	Se
*6.	Tellur	T
*7.	Chlor	Cl
*8.	Brom	Br
*9.	Jod	J
*10.	Fluor	Fl
*11.	Phosphor	P
*12.	Arsen	As
*13.	Kohlenstoff	C (von *Carbonium.*)
*14.	Bor	Bo

*15.	Kiesel	Si (von *Silicium.*)
*16.	Kalium	K
*17.	Natrium	Na
*18.	Lithium	Li
*19.	Barium	Ba
*20.	Strontium	Sr
*21.	Calcium	Ca
*22.	Magnesium	Mg
*23.	Glycium	Gl
*24.	Aluminium	Al
*25.	Zirkonium	Zr
26.	Thorium	Th
*27.	Cerium	Ce
*28.	Lanthan	La
*29.	Didym	D
30.	Yttrium	Y
31.	Erbium	E
32.	Terbium	Te
*33.	Mangan	Mn
*34.	Chrom	Cr
*35.	Wolfram	W
*36.	Molybdän	Mo
37.	Vanadin	V
*38.	Eisen	Fe (von *Ferrum.*)
*39.	Kobalt	Co (von *Cobaltum.*)
*40.	Nickel	Ni
*41.	Zink	Zn
*42.	Kadmium	Cd (von *Cadmium.*)
*43.	Kupfer	Cu (von *Cuprum.*)
*44.	Blei	Pb (von *Plumbum.*)
*45.	Wismuth	Bi (von *Bismuthum.*)
*46.	Quecksilber	Hg (von *Hydrargyrum.*)
*47.	Zinn	Sn (von *Stannum.*)
*48.	Titan	Ti
49.	Tantal	Ta
50.	Niobium	Nb
*51.	Antimon	Sb (von *Stibium.*)
*52.	Uran	U
*53.	Silber	Ag (von *Argentum.*)
*54.	Gold	Au (von *Aurum.*)
*55.	Platin	Pt
*56.	Palladium	Pd

57. Rhodium Rh
*58. Iridium Ir
59. Ruthenium Ru
*60. Osmium Os

Ausser den hier angeführten einfachen Stoffen glaubten einige Chemiker noch andere Elemente entdeckt zu haben, die sie Pelopium, Ilmenium, Norium und Donarium nannten. Es ist aber jetzt erwiesen, dass dies eine irrthümliche Verwechselung mit verschiedenen der oben genannten Stoffe war.

Die mit einem Sternchen (*) bezeichneten einfachen Stoffe werden in dem Folgenden näher beschrieben werden; die übrigen lassen wir unberührt; sie sind zum Theil nur sehr unvollständig bekannt, finden sich nur sehr selten und haben ausserdem keine Anwendung gefunden.

17. Die Chemiker sind übereingekommen, die einfachen Stoffe in zwei grosse Classen abzutheilen, in Metalloïde und Metalle. Die Eigenschaften, auf welchen diese Eintheilung beruht, sollen sogleich angeführt werden.

Die Classe der Metalloïde umfasst auf der vorhergehenden Liste die fünfzehn ersten Glieder, alle übrigen gehören zu den Metallen.

18. Von allen einfachen Stoffen ist der Sauerstoff in der Natur am verbreitetsten, und zugleich derjenige Körper, welcher die grösste Anzahl von wichtigen Verbindungen eingeht. Die Verbindungen dieses Stoffes wurden von allen zuerst genauer untersucht und dienten zur Grundlage bei der Erforschung der übrigen Stoffe; wir werden daher zuerst die bei der Nomenclatur derselben befolgten Regeln ins Auge fassen.

Man unterscheidet unter den Verbindungen des Sauerstoffs Säuren, Basen und Salze.

Die Salze entstehen durch Verbindung der Säuren mit den Basen. Setzt man ein Salz der Einwirkung eines galvanischen Stromes aus, so wird die Verbindung getrennt. Ist die elektrische Batterie sehr kräftig, so wird die Verbindung ganz zerstört und in ihre einfachen Elemente aufgelöst; bei schwächerer Batterie trennt sich nur die Säure von der Basis; die Säure begiebt sich an den positiven Pol, die Basis an den negativen Pol der Batterie. Bekanntlich stossen sich gleichnamige Elektricitäten ab, während ungleichnamige sich anziehen. Man nahm nun an, dass die Moleküle der Körper entweder selbst elektrisch, oder von elektrischen Hüllen umgeben wären, und dieser Hypothese zu Folge musste natürlich das an den positiven Pol sich begebende Molekül ne-

gative Elektricität, das an den negativen Pol gehende positive Elektricität besitzen. Man setzte hiernach voraus, dass in dem Momente der Zersetzung eines Salzes durch die Einwirkung des elektrischen Stroms die Säure negative Elektricität, die Basis positive Elektricität aufnehme, und man sagte hiernach: Die Säure ist der elektronegative, die Basis der elektropositive Bestandtheil des Salzes.

Die Art der Zersetzung eines Salzes durch den elektrischen Strom reicht also hin, den sauren und basischen Bestandtheil eines Salzes zu charakterisiren. Der saure oder elektronegative Bestandtheil ist derjenige, welcher sich an den positiven Pol der Säule begiebt, der basische oder elektropositive Bestandtheil ist der an dem negativen Pol der Säule sich sammelnde Körper.

Wenn die Säure und die Basis in Wasser löslich sind, so unterscheiden sie sich noch durch andere leicht nachzuweisende Eigenschaften. Die Säuren und die Basen verändern viele organische Farbstoffe auf verschiedene und zwar entgegengesetzte Weise. Eine Lösung von Lackmus, so wie man sie im Handel findet, hat eine violett-blaue Farbe. Giesst man eine Säure in diese Lösung, so tritt an die Stelle der blauen Färbung sogleich eine hellrothe Farbe. Säuren röthen demnach die blaue Lackmustinctur.

Bringt man zu derselben Lackmuslösung die Auflösung einer Basis, so wird die blaue Farbe nicht geändert; setzt man aber der durch eine Säure gerötheten Lackmuslösung eine genügende Menge einer Basis zu, so geht die rothe Farbe wieder in die blaue über. Die Basen färben demnach die durch Säuren geröthete Lackmustinctur wieder blau.

Die violette Lösung des Veilchensyrups wird durch Säuren roth, durch Basen grün gefärbt.

Die gelbe Lösung der Curcuma wird durch Säuren nicht verändert, durch Basen wird sie gebräunt.

Diese Eigenschaften können begreiflicher Weise nur die löslichen Säuren und Basen zeigen. Sind diese Körper dagegen unlöslich, so kann nur ihr Verhalten gegen den elektrischen Strom, oder ihre Verbindungsweise mit anderen Körpern von entschieden saurer oder basischer Natur über ihre sauren oder basischen Eigenschaften Aufschluss geben.

19. Viele lösliche Stoffe äussern auf die erwähnten Pflanzenfarben keinen Einfluss; sie röthen weder die blaue, noch bläuen sie durch wenig Säure geröthete Lackmustinctur; man nennt sie indifferente oder neutrale Stoffe. Zu ihnen ge-

hört eine grosse Anzahl von Salzen; in diesen Salzen hat sich die Reaction der Säure und die der Basis auf die Lackmustinctur vollkommen ausgeglichen; man nennt sie neutral reagirende Salze. Dieser Zustand der Neutralität hängt von der relativen Stärke der Säure und Basis ab. Eine sehr starke Basis kann durch eine schwache Säure, in Beziehung auf ihre Wirkung gegen Pflanzenfarben, niemals vollkommen neutralisirt werden. Ebenso wenig kann eine schwache Basis die Reaction auf Pflanzenfarben vollständig aufheben, welche eine sehr kräftige Säure ausgeübt hat. Es ist ferner leicht zu begreifen, dass ein gegen eine gewisse Pflanzenfarbe neutral reagirendes Salz mit einem empfindlicheren Reagens eine saure oder basische Reaction zeigen kann.

Es giebt ferner Stoffe, welche gegen kräftige Säuren die Rolle einer Basis und gegen sehr starke Basen die Rolle einer Säure spielen. Es ergiebt sich hieraus, dass der Begriff von Säure und Basis nicht absolut ist, da derselbe Körper je nach den Umständen sich nach Art der Säuren oder der Basen verhalten kann.

20. Die basischen und indifferenten Verbindungen des Sauerstoffs hat man Oxyde genannt, die sauren Verbindungen Sauerstoffsäuren oder nur Säuren.

Eisen, Kupfer und Blei bilden mit Sauerstoff basische Verbindungen; man giebt ihnen die Namen: Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd.

Der Kohlenstoff geht mit Sauerstoff eine indifferente Verbindung ein; man nennt sie Kohlenoxyd.

Die Verbindung des Bors mit Sauerstoff besitzt saure Eigenschaften, und heisst daher Borsäure.

21. Zur Zeit der Aufstellung unserer jetzigen Nomenclatur glaubte man, dass ein und derselbe Stoff durch seine Verbindung mit Sauerstoff höchstens zwei verschiedene Säuren erzeugen könnte: die am meisten Sauerstoff enthaltende Säure bezeichnete man dadurch, dass man an den Namen des Grundstoffes das Wort Säure anhing, während für die weniger Sauerstoff enthaltende Säure der Name des Grundstoffes durch Anhängung der Sylben ige in ein Beiwort verwandelt und dieses mit der allgemeinen Bezeichnung Säure vereinigt wurde. Da man zwei durch Vereinigung von Schwefel mit Sauerstoff entstandene Säuren kannte, so nannte man die sauerstoffreichere Schwefelsäure, die andere schwefelige Säure.

Später entdeckte man noch zwei neue durch Vereinigung von Schwefel und Sauerstoff entstandene Säuren; die eine derselben enthielt weniger Sauerstoff als die schwefelige Säure; die

andere stand in Betreff ihres Sauerstoffgehalts zwischen der Schwefelsäure und der schwefeligen Säure. Man musste nun die allgemeine Regel ändern und kam dahin überein, die sauerstoffärmere Säure durch die Vorsylben »unter« von der sauerstoffreicheren zu unterscheiden. Die eine Säure, welche weniger Sauerstoff enthielt als die schwefelige Säure, erhielt hiernach den Namen unterschwefelige Säure, die andere von geringerem Sauerstoffgehalt als die Schwefelsäure, hat man Unterschwefelsäure genannt.

Man kennt fünf Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoff; vier davon haben nach der soeben aufgestellten Regel die Namen: unterchlorige Säure, chlorige Säure, Unterchlorsäure und Chlorsäure erhalten. Eine fünfte Verbindung endlich, welche nach der Entdeckung der Chlorsäure aufgefunden wurde, enthält noch mehr Sauerstoff als diese. Wenn man die aufgestellte Regel streng befolgen wollte, so müsste man den Namen Chlorsäure der früher so genannten Verbindung entziehen und auf diese übertragen. Es ist aber leicht zu begreifen, welche Missstände eine solche Aenderung mit sich bringen und wie zahlreiche Irrthümer dadurch veranlasst würden. Man hat diese Schwierigkeit dadurch umgangen, dass man der neuen Verbindung den Namen Ueberchlorsäure gab. Die fünf Sauerstoffverbindungen des Chlors, nach steigendem Gehalte an Sauerstoff geordnet, erhalten folgende Namen:

Unterchlorige Säure;
Chlorige Säure;
Unterchlorsäure;
Chlorsäure;
Ueberchlorsäure.

Diess sind die von den Chemikern bis jetzt befolgten Regeln bei der Benennung der Sauerstoffsäuren.

22. Häufig erzeugt derselbe Körper bei seiner Verbindung mit Sauerstoff mehrere basische oder indifferente Verbindungen, welche im Allgemeinen Oxyde genannt werden. Besitzen zwei von diesen Verbindungen basische Eigenschaften, so erhält die sauerstoffreichere den Namen Oxyd, die sauerstoffärmere den Namen Oxydul. So verbindet sich das Eisen in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff, und erzeugt damit zwei Basen; die mehr Sauerstoff enthaltende heisst Eisenoxyd, die mit weniger Sauerstoff Eisenoxydul. Zuweilen geht ein solcher einfacher Körper noch mehr Verbindungen mit Sauerstoff ein, die, wenn sie indifferenter Natur sind und weniger Sauerstoff enthalten als die Base,

Suboxyde, und wenn sie indifferent sind und mehr Sauerstoff enthalten als die Basen, Hyperoxyde (Ueberoxyde) heissen. Das Blei bildet mit Sauerstoff ein basisches Oxyd, welches den Namen Bleioxyd erhalten hat; eine andere sauerstoffhaltigere Verbindung ist indifferent, sie führt den Namen Bleihyperoxyd (Bleiüberoxyd); es existirt endlich noch eine indifferente Verbindung, welche weniger Sauerstoff enthält als das Bleioxyd und folglich Bleisuboxyd genannt werden muss.

Mit dem Namen Sesquioxyd wird häufig dasjenige Oxyd belegt, welches auf die gleiche Menge eines einfachen Stoffs $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff enthält, als das basische Oxyd.

23. Bei der Nomenclatur der Salze befolgt man die einfache Regel, den Namen des Salzes aus dem Namen der Säure und der Basis, welche durch ihre Vereinigung das Salz bilden, zusammenzusetzen, und zwar in der Weise, dass die Basis das Hauptwort bildet, und der Namen der Säure in ein Beiwort verändert wird. Die Salze der Schwefelsäure werden hiernach schwefelsaure Salze, die der schwefeligen Säure schwefeligsaure Salze genannt. Man sagt also: schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd, sowie schwefeligsaures Eisenoxydul u. s. w.

Eine Säure vereinigt sich häufig mit einer Basis in mehreren Verhältnissen. So bildet das Kaliumoxyd, welches man gewöhnlich Kali nennt, mit Schwefelsäure zwei Salze; das eine Salz verhält sich gegen Pflanzenfarben neutral und man nennt es daher neutrales schwefelsaures Kali, oder einfach-schwefelsaures Kali. Das zweite besitzt im Gegentheil auf Pflanzenfarben eine stark saure Reaction, es enthält auf die gleiche Menge von Kali doppelt so viel Säure, als das erste Salz; man nennt es saures schwefelsaures Kali, oder genauer zweifach-schwefelsaures Kali; letztere Bezeichnung drückt nämlich zugleich das Verhältniss der Säurenmenge in diesem und dem neutralen Salz aus. In anderen Fällen besteht zwischen der Säuremenge in einem sauren Salze und in dem neutralen Salze ein anderes Verhältniss. So bildet die Kohlensäure mit dem Natriumoxyd (Natron) zwei Salze; in dem sauren Salze ist auf die gleiche Menge von Basis $1\frac{1}{2}$mal soviel Säure als in dem neutralen Salze enthalten, und es führt daher den Namen: anderthalbfach-kohlensaures Natron. In ähnlicher Weise sagt man dreifach, vierfach saure Salze.

Es giebt aber auch Salze, in welchen die Menge der Säure geringer ist als in dem neutralen Salze; man nennt sie im All-

gemeinen **basische** Salze. Bei ihrer Benennung befolgt man dieselben Grundsätze wie bei der Nomenclatur der sauren Salze, indem man das Verhältniss der Säure in dem basischen Salz zu der Säure in dem neutralen Salz auf gleiche Mengen von Basis angiebt. So kennt man zwei Verbindungen der Schwefelsäure mit Quecksilberoxyd; auf gleiche Mengen von Basis berechnet, enthält das basische Salz nur den dritten Theil von der Säuremenge des neutralen Salzes: es heisst demnach: **drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd.**

Endlich vereinigen sich häufig zwei Salze derselben Säure unter sich zu einer zusammengesetzteren Verbindung, welche man im Allgemeinen **Doppelsalz** nennt. Man bezeichnet dieselben durch Anführung des Namens der Säure und der beiden Basen. Schwefelsaure Alaunerde und schwefelsaures Kali bilden ein Doppelsalz, welches den Namen: **schwefelsaures Alaunerde-Kali** erhalten hat.

24. Das Wasser ist ein zusammengesetzter Körper, welcher gegen starke Basen die Rolle einer Säure, und gegen starke Säuren die Rolle einer Basis spielt; in beiden Fällen bildet es wahrhafte Salze, die man **Hydrate** nennt. So sagt man für Verbindungen der Basen mit Wasser: **Kalihydrat, Eisenoxydulhydrat** u. s. w., und für Verbindungen der Säuren mit Wasser in gleicher Weise: **Schwefelsäurehydrat, Phosphorsäurehydrat** u. s. w. In letzteren Fällen wendet man noch eine andere Bezeichnung an, indem man statt Schwefelsäurehydrat auch wohl **gewässerte Schwefelsäure** sagt; dies geschieht besonders in den Fällen, wo die Säure sich mit verschiedenen Mengen von Wasser verbindet, deren Verhältniss man durch Zahlen angiebt. Die Schwefelsäure vereinigt sich z. B. mit Wassermengen, die unter sich in dem Verhältniss wie 1 : 2 : 3 stehen; diese Verbindungen führen die Namen: **einfach gewässerte Schwefelsäure, zweifach gewässerte Schwefelsäure, dreifach gewässerte Schwefelsäure.**

25. Man nennt die Verbindungen der Metalle unter sich **Legirungen**; so sagt man: eine Legirung von **Zink** und **Kupfer**, eine Legirung von **Blei** und **Zinn**. Nur die Legirungen des Quecksilbers erhalten den besonderen Namen **Amalgame**, eine Legirung von Quecksilber und Silber heisst also **Silberamalgam.**

26. Die Verbindungen der übrigen Metalloïde mit den Metallen bezeichnet man einfach dadurch, dass man die Namen der in Verbindung getretenen einfachen Stoffe zu einem einzigen Wort vereinigt, wobei der Name des Metalloïds vor dem des Metalls zu

stehen kommt. Die Verbindung von Schwefel mit Eisen heisst Schwefeleisen, und die des Chlors mit Silber Chlorsilber.

Wenn das Metalloïd mit dem Metall sich in verschiedenen Verhältnissen vereinigt, so geschieht diess, wie die Erfahrung gelehrt hat, nur in der Weise, dass die mit demselben Gewicht des Metalls verbundenen Mengen des Metalloïds unter sich in einem, durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss stehen. Diese Verhältnisszahlen setzt man vor den Namen der Verbindung. So sagt man Einfach-Schwefeleisen, Anderthalbfach-Schwefeleisen, Zweifach-Schwefeleisen für die Verbindungen von Schwefel mit Eisen, in welchen die mit der gleichen Menge von Eisen verbundenen Schwefelmengen sich wie 1 : 1½ : 2 verhalten. In ähnlicher Weise unterscheidet man Dreifach-Chlorantimon und Fünffach-Chlorantimon, zwei Verbindungen von Antimon mit Chlor, in welchen die mit derselben Menge von Antimon verbundenen Mengen von Chlor sich wie 3 : 5 verhalten. Wenn man diese binären Verbindungen dem zersetzenden Einfluss der elektrischen Säule aussetzt, so begiebt sich das Metalloïd immer an den positiven Pol und verhält sich demnach elektronegativ, während das Metall an dem negativen Pol sich ausscheidet und hierdurch als elektropositiver Bestandtheil sich zu erkennen giebt.

27. Die Metalloïde vereinigen sich unter einander und geben hierdurch zu einer grossen Menge von Verbindungen Veranlassung, deren Namen nach derselben Weise gebildet werden, wie die Namen der Verbindungen dieser Stoffe mit den Metallen. So sagt man z. B. Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Halb-Chlorschwefel, Einfach-Chlorschwefel, Zweifach-Chlorschwefel u. s. w. Der elektronegative Bestandtheil der Verbindung steht immer zu Anfang des Wortes.

28. Gewisse Verbindungen der Metalloïde unter sich sind starke Säuren, welche den stärksten Sauerstoffsäuren kaum nachstehen; es gehört hierher z. B. der Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff u. s. w. Man war früher der Ansicht, dass in diesen Verbindungen, deren Natur erst später, als die der Sauerstoffsäuren erforscht wurde, der Wasserstoff dieselbe Rolle spiele, wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsäuren, und hat sie daher Wasserstoffsäuren genannt. Diese Ansicht ist aber falsch; denn während der Sauerstoff in den Sauerstoffsäuren den elektronegativen Bestandtheil ausmacht, ist der Wasserstoff in den Wasserstoffsäuren das elektropositive Element. Man hat übrigens den Namen Wasserstoffsäuren beibehalten.

29. Viele Verbindungen des Schwefels mit Metalloïden und Metallen zeigen mit den entsprechenden Verbindungen des Sauerstoffs eine vollkommene Analogie, welche indessen zur Zeit der Aufstellung der Nomenclatur nicht bemerkt und daher auch nicht berücksichtigt wurde. Aus diesem Grunde weicht die Nomenclatur dieser Stoffe von der vorher erwähnten in manchen Stücken ab. Man unterscheidet saure Schwefelverbindungen, welche man Sulfosäuren (Sulfide) nennt, von basischen Schwefelverbindungen, die Sulfobasen (Sulfüre) genannt werden. Die Sulfosäuren vereinigen sich mit den Sulfobasen zu wahrhaft salzartigen Verbindungen, welche den Namen Sulfosalze (Schwefelsalze) erhalten haben. Der Kohlenstoff vereinigt sich z. B. mit Schwefel zu Schwefelkohlenstoff, dessen Eigenschaften denen der Kohlensäure in vielen Stücken entsprechen; ähnlich wie die Kohlensäure sich mit basischen Oxyden zu kohlensauren Salzen vereinigt, verbindet sich auch der Schwefelkohlenstoff mit Schwefelbasen zu Schwefelsalzen, welche gewöhnlich Sulfocarbonate genannt werden. Der Name der in dem Schwefelsalz enthaltenen Schwefelbase wird zuerst genannt; so bezeichnet man die Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelkohlenstoff mit dem Namen Kalium-Sulfocarbonat.

30. Die im Vorhergehenden entwickelten Grundsätze der Nomenclatur sind von den meisten Chemikern angenommen und werden im Folgenden angewendet werden. Einige durch Verjährung eingeführte Ausnahmen, welche zum Glück sehr selten sind, sollen bei sich darbietender Gelegenheit noch angeführt werden.

Chemische Formeln.

31. Die Namen der bis jetzt bekannten einfachen Stoffe sind nebst den Zeichen oder Symbolen, die zu ihrer Bezeichnung dienen, oben (16.) angeführt worden. Diese Symbole dienen übrigens nicht nur dazu, die Natur des Stoffes auszudrücken, sondern sie bezeichnen ausserdem noch eine bestimmte wägbare Menge des Stoffes, welche man chemisches Aequivalent des Stoffes nennt. Es ist hier unmöglich, eine bestimmte und zugleich verständliche Definition von den chemischen Aequivalenten zu geben, weil man dabei die Kenntniss von Thatsachen voraussetzen müsste, die erst in dem Folgenden allmälig entwickelt werden. Erst gegen das Ende des Werkes werden wir versuchen, die Lehre von den chemischen Aequivalenten und die Atomtheorie ausführlich darzulegen.

Für den Augenblick begnügen wir uns damit, zu zeigen, in welcher Weise man mittelst der angenommenen Zeichen die Zusammensetzung der Verbindungen durch Formeln auszudrücken im Stande ist. Mittelst dieser Formeln, welche man chemische Formeln nennt, stellt man auf die einfachste Weise den Vorgang der Zersetzung und Bildung von Verbindungen dar. Die Bedeutung derselben wird im Verlaufe des Werkes immer deutlicher werden und sich bestimmter ausdrücken lassen, als diess hier möglich ist. Wir wenden aber die Sprache der Aequivalente und chemischen Formeln aus dem Grunde an, weil mit ihrer Hülfe die chemischen Vorgänge sich mit einer Schärfe und Bestimmtheit darstellen lassen, welche man vergebens durch andere Mittel anstreben würde.

32. Die chemische Formel für eine Verbindung von zwei einfachen Stoffen wird dadurch gebildet, dass man die Zeichen für die beiden mit einander verbundenen einfachen Stoffe neben einander setzt; man ist übereingekommen, das Zeichen des elektropositiven Stoffes vorn hinzusetzen. Der Versuch hat ergeben, dass, wenn ein elektropositiver Stoff R mehrere Verbindungen mit demselben elektronegativen Stoff O eingeht, die mit einem gleichen Gewicht des elektropositiven Stoffs verbundenen Mengen des elektronegativen Stoffs unter sich in einfachem Verhältniss stehen, welches sich z. B. durch die Zahlen. 1, $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, $^7/_2$, u. s. w. darstellen lässt. Das erste Oxyd stellt man durch die Formel RO dar, die anderen Verbindungen erhalten die Formeln: $RO^3/_2$, RO_2, $RO^5/_2$, RO_3, $RO^7/_2$ u. s. w.

So bildet das Mangan fünf Verbindungen mit Sauerstoff, von welchen die zwei ersten basische Oxyde, die dritte ein indifferentes Oxyd und die zwei letzten, die sauerstoffreichsten Verbindungen, Säuren sind. Diesen Verbindungen giebt man folgende Formeln:

Manganoxydul MnO
Manganoxyd $MnO^3/_2$
Manganüberoxyd MnO_2
Mangansäure MnO_3
Uebermangansäure $MnO^7/_2$

In diesen Formeln bezeichnen die Symbole Mn und O nicht nur, dass überhaupt der Stoff Mangan sich mit Sauerstoff vereinigt hat, sondern ausserdem auch noch bestimmte und constante Gewichtsverhältnisse. Wir werden in der Folge sehen, dass die Chemiker aus Gründen, die wir im Augenblick nicht entwickeln

können, statt der Bruchzahlen $^3/_2$, $^7/_2$, durch Multiplication mit 2 ganze Zahlen schreiben; es nimmt hierbei das Manganoxyd die Formel Mn_2O_3, die Uebermangansäure die Formel Mn_2O_7 an. In diesen Formeln ist, wie leicht einzusehen, das Verhältniss zwischen den Gewichten des Mangans und des Sauerstoffs dasselbe, wie in den Formeln $MnO^3/_2$ und $MnO^7/_2$.

Wir werden später vier Verbindungen von Schwefel mit Sauerstoff näher beschreiben; wenn man die Zusammensetzung derselben, bezogen auf dasselbe Gewicht Schwefel, welches durch S dargestellt werden mag, berechnet, so verhalten sich die Gewichtsmengen des Sauerstoffs in diesen verschiedenen Verbindungen wie die Zahlen 1, 2, $^5/_2$, 3. In Formeln ausgedrückt, stellen sich demnach die Verbindungen in folgender Weise dar:

Unterschwefelige Säure	SO
Schwefelige Säure	SO_2
Unterschwefelsäure	$SO^5/_2$
Schwefelsäure	SO_3

Diese Formeln werden indessen nicht beibehalten, sondern durch die folgenden ersetzt, in denen übrigens das Verhältniss zwischen den Gewichtsmengen von Schwefel und Sauerstoff ganz dasselbe ist:

Unterschwefelige Säure	S_2O_2
Schwefelige Säure	SO_2
Unterschwefelsäure	S_2O_5
Schwefelsäure	SO_3

Die Formeln S_2O_2 und S_2O_5 stellen dieselben Körper dar, wie die Formeln SO und $SO^5/_2$, aber sie drücken die doppelte Gewichtsmenge davon aus.

Die Formel eines Salzes schreibt man auf die Weise, dass man hinter das Symbol der Basis das Symbol der Säure setzt und beide durch einen Punkt trennt. Auch hier wird also der elektropositive Körper voran gesetzt. Die Formel des schwefelsauren Manganoxyduls schreibt man also: $MnO \cdot SO_3$. Enthält das Salz mehrere Aequivalente Säure oder Basis, so schreibt man die Ziffer, welche die Anzahl dieser Aequivalente ausdrückt, wie einen Coëfficienten vor das Symbol. So bildet das Manganoxyd Mn_2O_3 mit einem Gewicht von Schwefelsäure, das durch 3mal SO_3 dargestellt wird, ein Salz, und die Formel dieses Salzes muss also $Mn_2O_3 \cdot 3SO_3$ geschrieben werden.

Die Formel $PbO \cdot NO_5$ drückt die Zusammensetzung des salpetersauren Bleioxyds aus. $2PbO \cdot NO_5$ stellt ein basisch sal-

petersaures Bleioxyd dar, welches auf die gleiche Menge Salpetersäure doppelt so viel Bleioxyd enthält, als das neutrale Salz.

Die Formel $PbO \cdot NO_5$ drückt ein gewisses Gewicht neutrales salpetersaures Bleioxyd aus; wenn man eine doppelt so grosse Gewichtsmenge dieses Salzes darstellen will, so muss man $2(PbO \cdot NO_5)$ schreiben.

Eintheilung der einfachen Stoffe in Metalloïde und in Metalle.

33. Die Chemiker sind darüber einverstanden, die einfachen Stoffe in Metalloïde (abgeleitet von μετάλλον, Metall, und εἶδος, Form, Aehnlichkeit) und Metalle einzutheilen. Es ist aber sehr schwer geworden, bestimmte Eigenschaften, welche dieser Eintheilung zu Grunde liegen, anzugeben.

Die Metalle sind undurchsichtig, von eigenthümlichem Glanz, den man Metallglanz nennt, gute Leiter der Wärme und der Elektricität. Die Metalloïde besitzen diese Eigenschaften nicht in demselben Grade.

Diese Eintheilung stützt sich mithin auf Eigenschaften, welche in den verschiedenen einfachen Stoffen mehr oder weniger vollkommen vorhanden sind. Von dieser schwankenden und unbestimmten Grundlage der Eintheilung rührt es her, dass gewisse einfache Stoffe mit gleichem Rechte zu den Metalloïden, wie zu den Metallen gerechnet werden könnten. Das Arsen nähert sich z. B. hinsichtlich vieler seiner chemischen Eigenschaften dem Phosphor, den alle Chemiker zu den Metalloïden rechnen, und doch besitzt es einen entschiedenen Metallglanz. Der Kohlenstoff findet sich in sehr verschiedenen Zuständen. In einem derselben zeigt er keine von den Eigenschaften, welche wir den Metallen zugeschrieben haben; er besitzt nämlich keinen Metallglanz, und ist ein sehr schlechter Leiter der Wärme und der Elektricität. In einem anderen Zustande hat er einige dieser Eigenschaften; als Graphit ist der Kohlenstoff entschieden metallglänzend, und die stark geglühte Holzkohle leitet die Elektricität ziemlich gut.

Gute Leiter für die Wärme oder die Elektricität sind die Metalle aber nur dann, wenn sie zusammenhängende Massen bilden, gleichviel ob dieselben durch Schmelzen oder durch Zusammenschweissen erhalten sind; viele Metalle konnte man bis jetzt nur in pulverförmigem Zustande darstellen; in diesem Falle ist ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität nur unbedeutend.

In den binären Verbindungen, welche die Metalle mit den Metalloïden eingehen, treten die *Metalloïde stets als elektronegative Bestandtheile* auf.

Die Metalle und die Metalloïde vereinigen sich beide mit Sauerstoff; die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff sind gewöhnlich *elektropositive Oxyde* oder *Basen*. Diesen Charakter besitzen vorzugsweise diejenigen, welche die geringsten Mengen von Sauerstoff enthalten. Einige sauerstoffreichere Verbindungen der Metalle verhalten sich wie *indifferente Oxyde*, und die am meisten Sauerstoff enthaltenden Verbindungen der Metalle sind häufig *Säuren*, welche mit den basischen Metalloxyden wahrhafte Salze bilden.

Die Metalloïde verbinden sich mit dem Sauerstoff meistens zu *indifferenten Oxyden* oder zu *Säuren*. Einige dieser Verbindungen zeigen indessen einen basischen Charakter, der, wenn auch nur wenig ausgesprochen, doch starken Säuren gegenüber hervortritt. Dieselben Verbindungen verhalten sich gegen starke Basen wie Säuren.

Wenn wir zu Anfang sagten, die Charaktere, auf welche sich die Eintheilung der einfachen Stoffe in Metalloïde und Metalle stütze, seien schwankend und ungewiss, so wird man diess jetzt bestätigt gefunden haben; man wird nun leicht einsehen, wie schwierig häufig die Entscheidung über gewisse Stoffe ist, die sich durch einige Eigenschaften den Metallen, durch andere den Metalloïden nähern.

Wir wollen übrigens diese Eintheilung beibehalten, weil sie für das Studium bequem, und fast überall angenommen ist, und rechnen demnach zu den Metalloïden folgende fünfzehn einfache Stoffe:

1.	Sauerstoff	O
2.	Wasserstoff	H
3.	Stickstoff	N
4.	Schwefel	S
5.	Selen	Se
6.	Tellur	Te
7.	Chlor	Cl
8.	Brom	Br
9.	Jod	I
10.	Fluor	F
11.	Phosphor	P
12.	Arsen	As
13.	Bor	Bo

14. Kiesel Si
15. Kohlenstoff C

Die bei der Beschreibung befolgte Ordnung.

34. Wir werden bei der Beschreibung der Stoffe mit den Metalloïden anfangen, und uns dabei darauf beschränken, ihre besonderen Eigenschaften und ihre Darstellung anzuführen. Hierauf werden die vorzüglichsten Verbindungen der Metalloïde unter sich beschrieben werden, wobei wir nur die Regel befolgen, von dem Einfacheren zum Zusammengesetzteren fortzuschreiten, und dabei möglichst schnell die wichtigsten Reactionen, welche der Chemiker in seinen Versuchen anwendet, kennen lehren. Wir gehen hierauf zu der Beschreibung der Metalle über, und werden bei jedem einzelnen Metall alle wichtigen Verbindungen, welche es mit den Metalloïden und den vorher schon beschriebenen Metallen eingeht, näher anführen.

Erster Theil.

Die Metalloïde.

Sauerstoff.

Aequivalent: O = 8.

35. Der Sauerstoff*) ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Er ist in der Natur sehr verbreitet, kommt aber im isolirten Zustande nicht rein in ihr vor; die atmosphärische Luft ist z. B. ein Gemenge von etwa $\frac{1}{5}$ Sauerstoff und $\frac{4}{5}$ Stickstoff. Er vereinigt sich fast mit allen einfachen Stoffen und bringt eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen hervor.

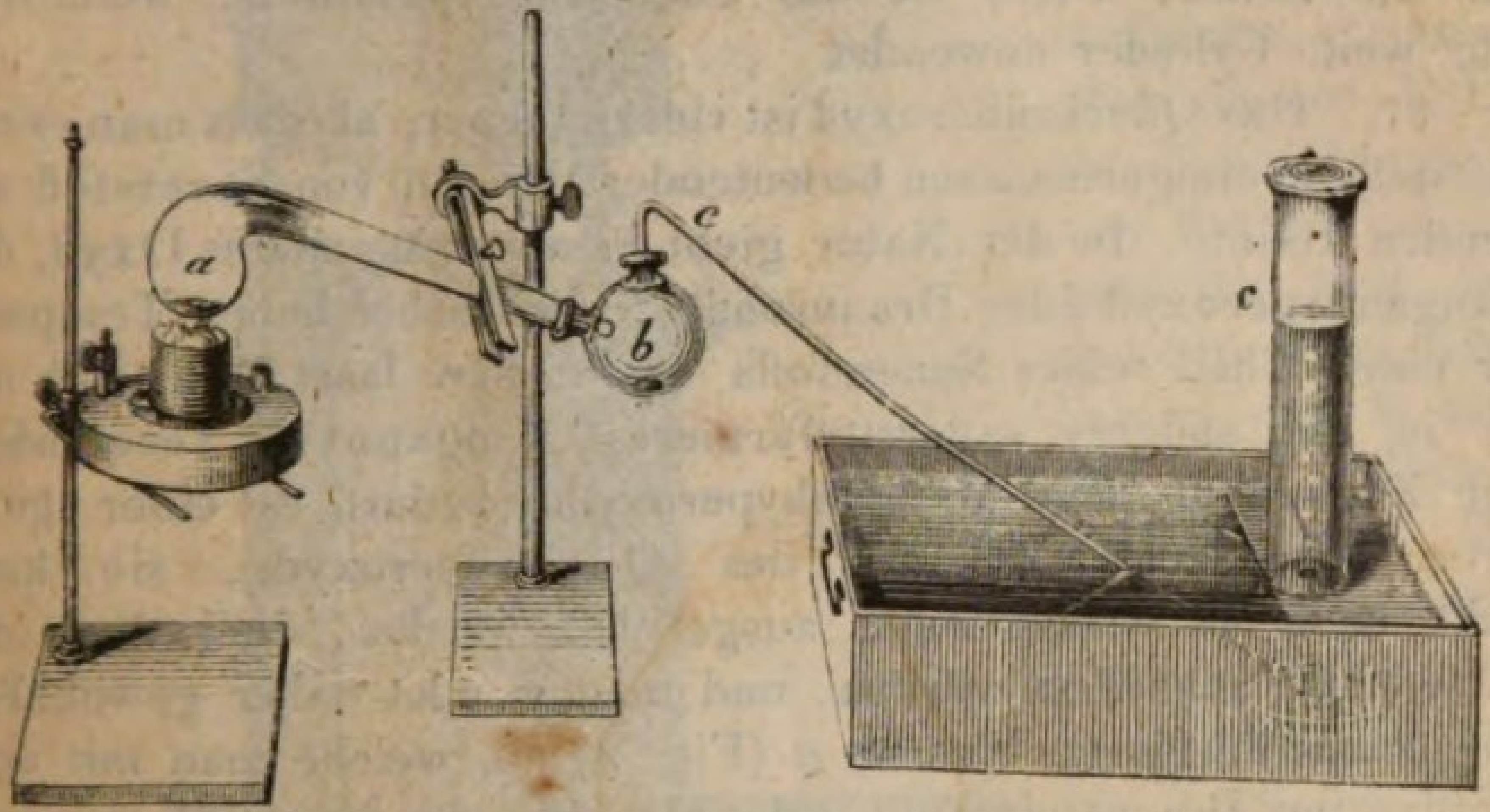
Um den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft für sich darzustellen, müsste man das Stickstoffgas wegnehmen, was in der Art geschehen könnte, dass man letzteres Gas mit einem Körper verbände, welcher ohne Wirkung auf Sauerstoff, sich mit Stickstoff zu einer festen oder flüssigen, leicht entfernbaren Verbindung vereinigte. Bis jetzt kennen wir indessen keinen einzigen Körper, welcher diese Eigenschaften zeigt; aber wir besitzen verschiedene sauerstoffhaltige Verbindungen, welche bei hinreichendem Erhitzen den Sauerstoff ganz oder zum Theil entwickeln.

36. Das rothe Quecksilberoxyd, eine Verbindung von Queck-

*) Der Sauerstoff wurde von Priestley 1774 zuerst als ein eigenthümliches Gas erkannt; unabhängig von Priestley stellte ihn bald darauf Scheele auf andere Weise dar. Lavoisier endlich verdankt man die genauere Kenntniss dieses Körpers, welche die Grundlage der heutigen Chemie wurde.

silber und Sauerstoff, verliert bei der Hitze einer Spirituslampe seinen Sauerstoff. Man bringt diesen Körper in eine kleine Retorte *a* (Fig. 1) und steckt diese mittelst eines Korkes in eine doppelt tubulirte Vorlage *b*, deren zweiter Tubulus durch einen, mit einer

Fig. 1.

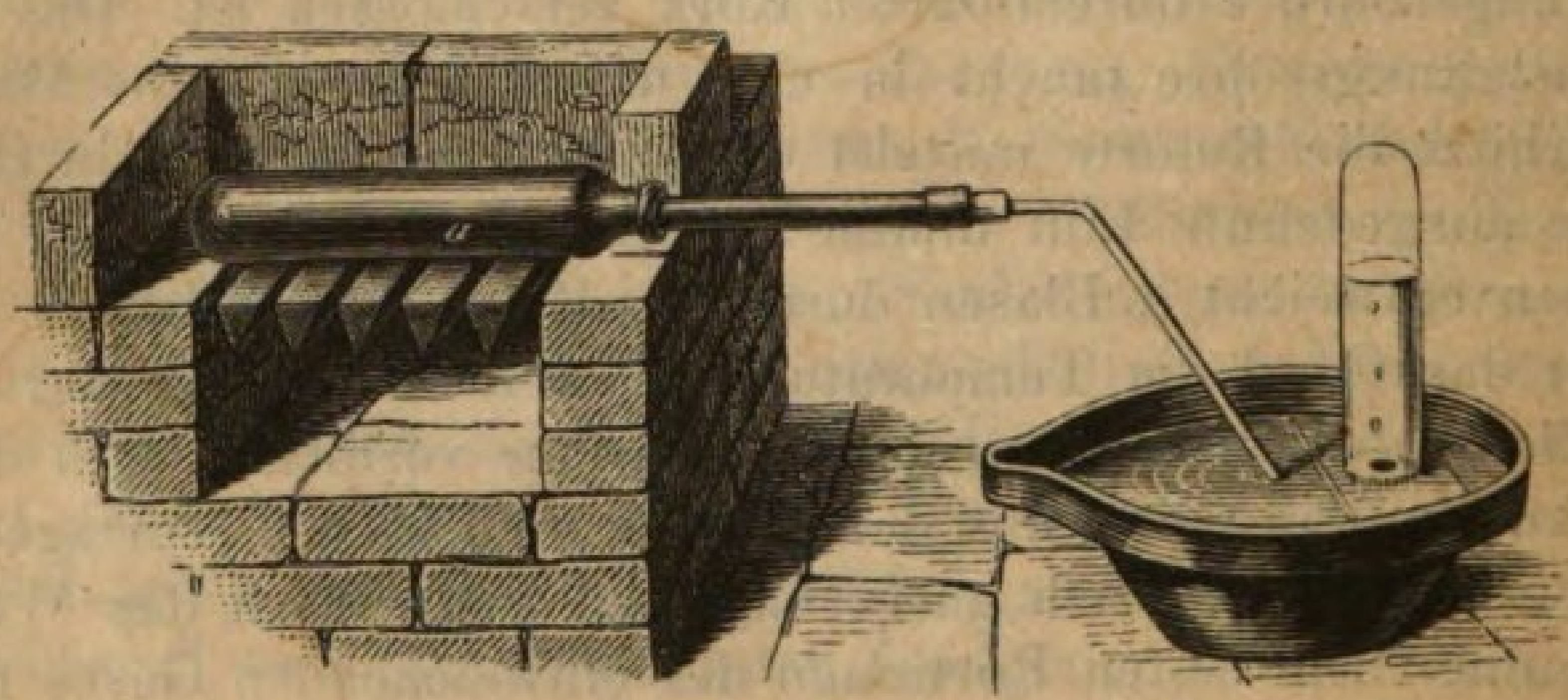


Gasleitungsröhre *c* durchbohrten Kork verschlossen ist. Das Ende der Gasleitungsröhre taucht in eine mit Wasser gefüllte Wanne. Man erhitzt die Retorte mittelst der Spirituslampe; die durch die Wärme ausgedehnte Luft nimmt an Spannkraft zu, und ein Theil derselben entweicht in Blasen durch das Wasser der Wanne. Bald erreicht das Oxyd die Temperatur, in welcher es sich zersetzt: beide Elemente werden frei, das Quecksilber verdichtet sich durch die Abkühlung in dem Hals der Retorte und in der Vorlage, der Sauerstoff entwickelt sich gasförmig und geht durch das Wasser der Wanne. Die ersten Portionen des entweichenden Gases fängt man nicht auf, weil dieselben noch mit atmosphärischer Luft aus dem Apparate vermischt sind. Nach Verlauf weniger Minuten ist diese aber durch den sich fortwährend entwickelnden Sauerstoff verdrängt. Um das Sauerstoffgas aufzufangen, füllt man einen Glascylinder bis oben mit Wasser an, verschliesst die Oeffnung mit der flachen Hand oder einer Glasplatte, und dreht ihn unter der Oberfläche des Wassers um. Der Cylinder bleibt auch nach Wegnahme der Hand mit Wasser gefüllt, man bringt ihn über dem Ende der Entwickelungsröhre auf eine mit Löchern versehene Brücke. Die Blasen von Sauerstoffgas steigen dann, vermöge ihrer geringen specifischen Schwere, in dem Wasser in die Höhe und sammeln sich im oberen Theil des Cylinders an.

Ist die Wanne, in welcher man das Gas aufsammelt, tief genug, so füllt man die Cylinder, oder auch Glocken, am einfachsten durch blosses Umdrehen unter Wasser, wobei die darin enthaltene Luft entweicht und ihr Raum von Wasser eingenommen wird. Man richtet hierauf den Cylinder wieder auf, und stellt ihn auf die Brücke. Diess ist das einfachste Verfahren, wenn man sehr weite Cylinder anwendet.

37. Das Quecksilberoxyd ist viel zu theuer, als dass man es zur Darstellung einigermaassen bedeutender Mengen von Sauerstoff anwenden könnte. In der Natur giebt es aber ein anderes Oxyd, das Manganhyperoxyd (der Braunstein), welches bei hoher Temperatur einen Theil seines Sauerstoffs entweichen lässt und sich dabei in ein anderes sauerstoffärmeres Manganoxyd verwandelt. Zur Zersetzung des Manganhyperoxyds bedarf es einer grösseren Hitze, als zu der des Quecksilberoxyds, sie kann nicht mehr in Glasgefässen ausgeführt werden, weil diese die Hitze nicht aushalten würden, und man wendet daher gewöhnlich eine schmiedeeiserne Flasche *a* (Fig. 2) an, welche man mit dem gepulverten Braunstein füllt. An der Flasche befestigt man zu-

Fig. 2.

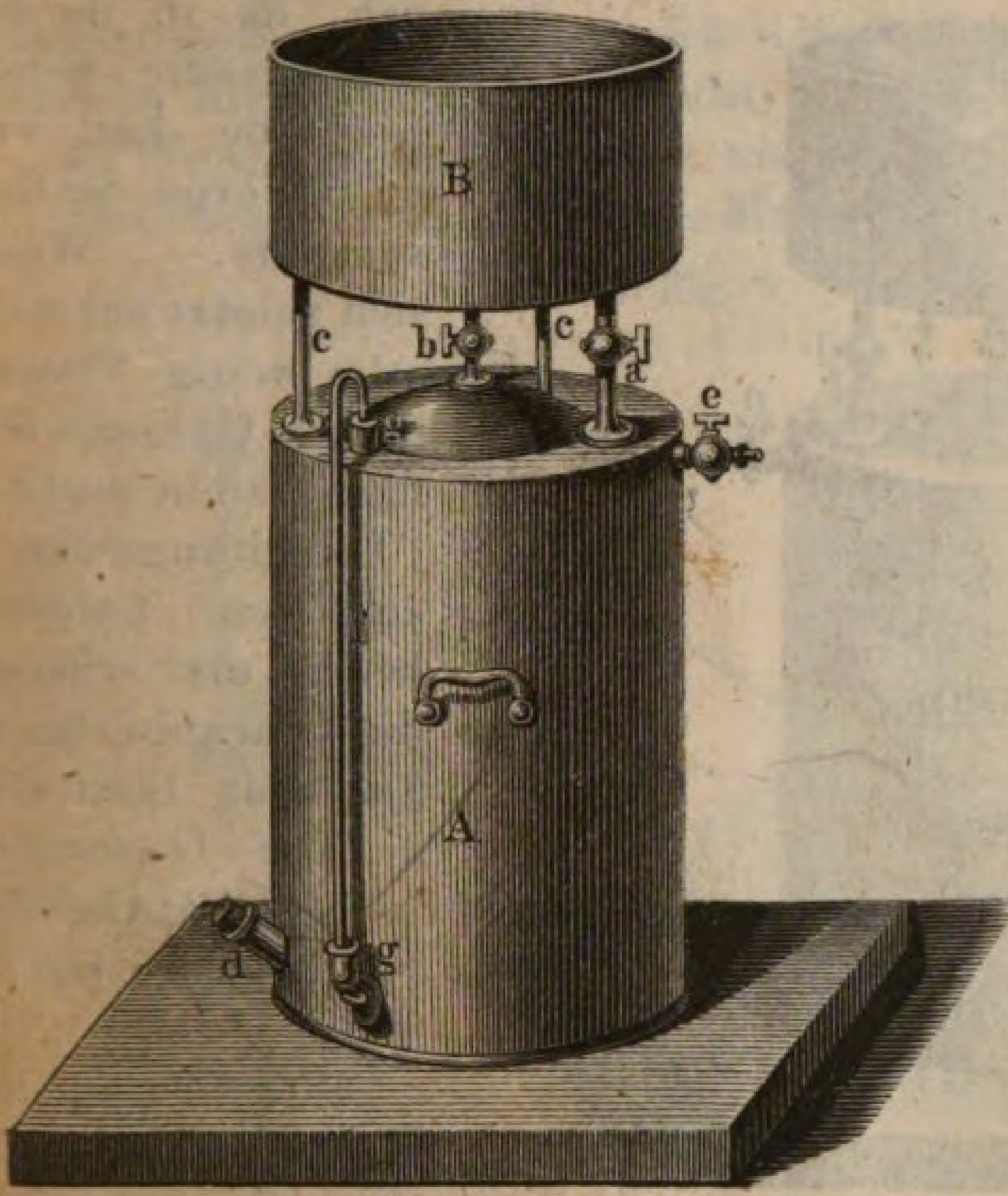


nächst einen Flintenlauf *b* mittelst eines Lehmkitts und an diesem ein Gasleitungsrohr, dessen Ende unter Wasser taucht. Die eiserne Flasche wird hierauf in einem gut ziehenden Ofen erhitzt, wobei die zu Anfang entweichenden Gasblasen nicht aufgefangen werden, weil sie atmosphärische Luft aus der Flasche enthalten. Wenn die Entwickelung des Gases aufhört, während das Feuer im Ofen noch lebhaft brennt, so ist die Zersetzung vollendet. Der Braunstein verliert bei seiner Zersetzung durch die Hitze nur $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffgehalts.

38. Wenn man ein grosses Gasvolum aufzusammeln hat, so reicht man mit Glasglocken nicht mehr aus; man bedient sich in

diesem Falle eigener Gefässe, welche man Gasometer nennt. Fig. 3 stellt einen derartigen Apparat dar. Derselbe ist von Kupfer

Fig. 3.



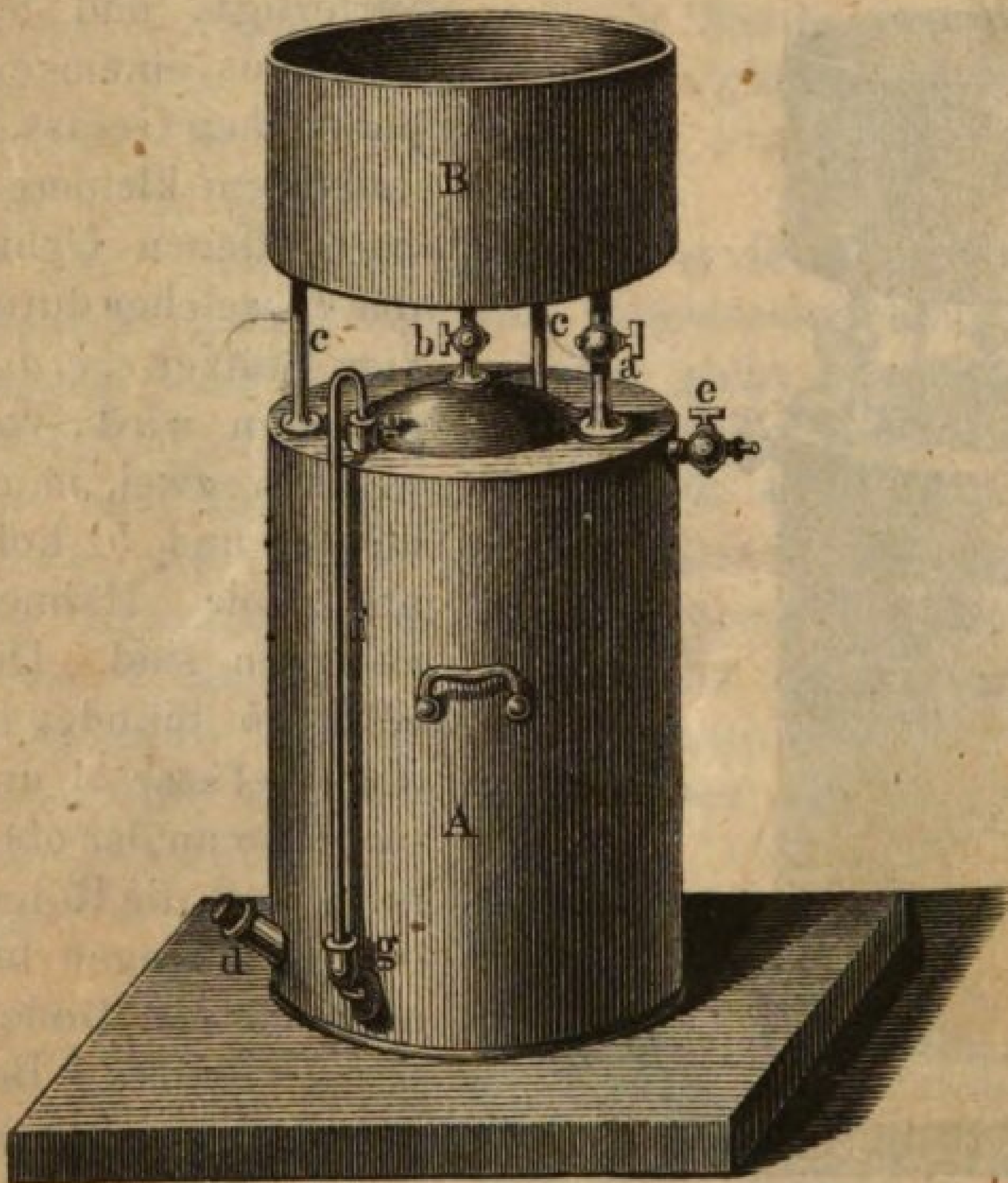
oder auch von Zink verfertigt, und besteht aus einem cylindrischen Gefäss *A*, und einem kleineren, oben offenen Cylinder *B*, welcher durch vier Stützen *c*, *c*, *a*, *b* getragen wird, von welchen zwei, nämlich *a* und *b* hohl und mit Hähnen versehen sind. Die Röhre *b* mündet in dem Gefässe *A* unmittelbar an der oberen Wand, die Röhre *a* geht dagegen bis nahe an den Boden des Cylinders. Bei *e* befindet sich eine durch einen Hahn verschliessbare kurze horizontale Röhre, und bei *d* ein kurzes aufwärts gebogenes Röhrenstück, welches durch eine Schraube wasserdicht verschlossen werden kann.

Zuerst füllt man diesen Apparat mit Wasser an, schliesst deshalb den Hahn *e* und die Schraube bei *d*, öffnet die Hähne *a* und *b* und giesst in den oberen Cylinder Wasser. Das Wasser geht durch die lange Röhre *a* in den unteren Cylinder, und die darin enthaltene Luft entweicht durch die Röhre *b*. Man giesst fortwährend Wasser in den offenen Cylinder, bis das Gefäss *A* ganz damit angefüllt ist, und schliesst hierauf die Hähne bei *a* und *b*.

Um nun dieses Gasometer mit Sauerstoffgas anzufüllen, nimmt man die Schraube bei *d* ab; es kann hierbei kein Wasser ausfliessen, weil der Druck der Atmosphäre Widerstand leistet. Durch die Oeffnung führt man nun die Gasleitungsröhre in das Innere des Gefässes ein. Das sich entwickelnde Gas steigt in dem Gefäss *A* auf und sammelt sich oben an, während das von ihm verdrängte Wasser durch die Mündung bei *d* ausfliesst.

An der Röhre *f g*, welche oben und unten mit dem Gefäss *A* in Verbindung steht, kann man leicht die Menge des eingetretenen Gases erkennen, da in ihr die Wassersäule dieselbe Höhe hat, wie im Inneren des Gasometers. Wenn sich zuletzt nur noch sehr wenig Wasser in dem Cylinder befindet, zieht man die Gasleitungsröhre aus dem Cylinder heraus und schliesst die Schraube bei *d*. Das Gas lässt sich in dem Gasometer so lange aufbewahren, als man irgend will.

Fig 4.



Oeffnet man den Hahn *a* allein, so tritt eine gewisse Menge des in dem oberen Cylinder *B* enthaltenen Wassers in den unteren Cylinder, bis die Spannung des darin enthaltenen Gases der Spannung der atmosphärischen Luft gleich ist, vermehrt um den Druck der Wassersäule, welche zwischen dem Niveau des Wassers im unteren und im oberen Cylinder enthalten ist.

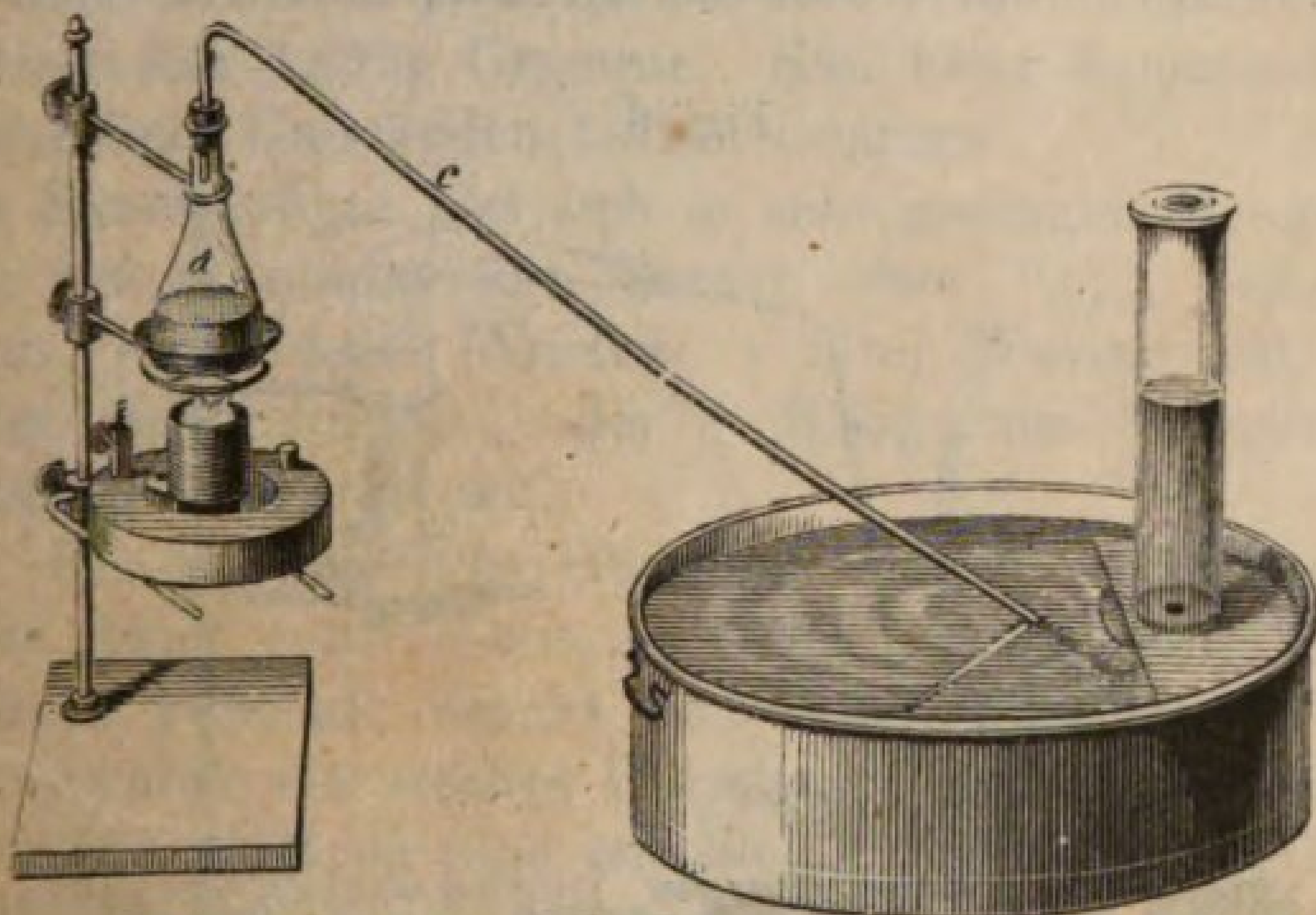
Wenn man nun eine Glocke voll Sauerstoffgas haben will, so füllt man dieselbe zuerst mit Wasser an, dreht sie in dem Gefässe *B* herum, und stellt ihre Oeffnung über die Röhre *b*. Oeffnet man jetzt die beiden Hähne *a* und *b*, so tritt das Gas in Blasen durch die Röhre *b* und sammelt sich in der Glocke an, während das durch die Röhre *a* fliessende Wasser den Raum desselben in dem Gefäss *A* einnimmt.

39. Wie erwähnt, verliert das Manganhyperoxyd beim Glühen einen Theil seines Sauerstoffgehalts; auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt dieser Körper einen Theil desselben ab. Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, welche wir kennen; das Manganhyperoxyd ein indifferenter Körper. Eine andere Sauerstoffverbindung des Mangans, das

Manganoxydul, ist dagegen eine starke Basis, welche grosse Verwandtschaft zu der Schwefelsäure zeigt. Wenn man daher das Manganhyperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so geht es, indem es die Hälfte seines Sauerstoffgehalts abgiebt, in Manganoxydul über, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul verbindet.

Zu diesem Versuch wendet man folgenden Apparat (Fig. 5) an. Man bringt fein gepulvertes Manganhyperoxyd (Braunstein) in

Fig. 5.



einen Kolben *a*, giesst concentrirte Schwefelsäure darauf, und befestigt an der Mündung des Kolbens mittelst eines Korks eine Gasleitungsröhre, durch welche das Gas in eine mit Wasser gefüllte Wanne geleitet wird, und erhitzt über der Spirituslampe.

40. In den Laboratorien wendet man häufig statt der erwähnten Methode eine andere an, welche durch die Leichtigkeit ihrer Ausführung viele Vortheile darbietet. Man findet im Handel unter dem Namen chlorsaures Kali ein Salz, welches aus Chlorsäure und aus Kaliumoxyd (Kali) besteht. Die Chlorsäure selbst ist eine Verbindung von Chlor mit Sauerstoff. Das chlorsaure Kali wird durch die Einwirkung der Hitze leicht zerstört; aller darin enthaltene Sauerstoff entweicht gasförmig, und es bleibt eine Verbindung von Chlor mit Kalium, das Chlorkalium, zurück.

Das chlorsaure Kali wird durch die Formel $KO . ClO_5$ bezeichnet; das Chlorkalium durch KCl; die beim Erhitzen des chlorsauren Kalis stattfindende Zersetzung lässt sich daher durch die Gleichung:

$$KO . ClO_5 = KCl + O_5 + O$$

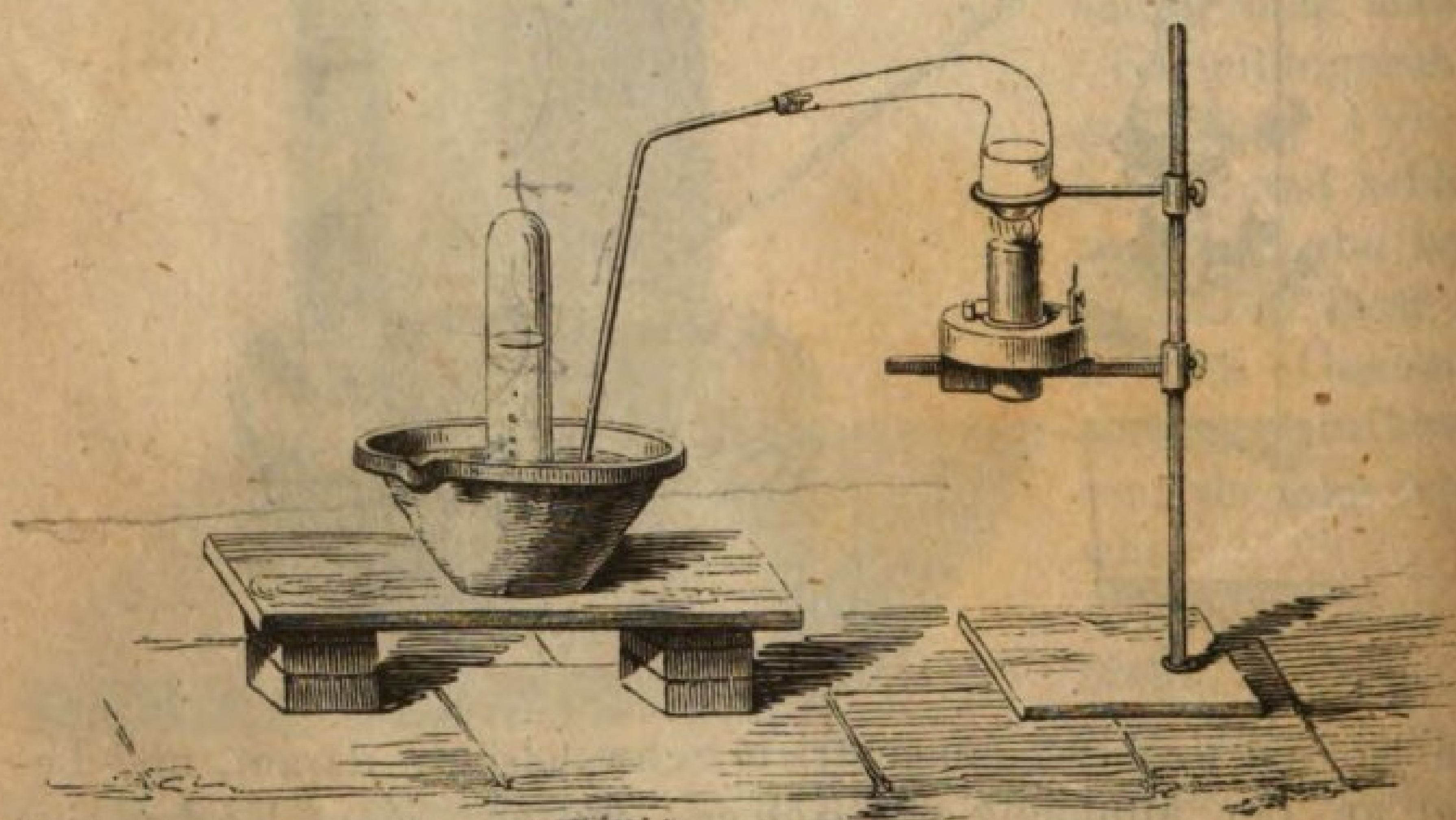
oder einfacher, durch:

$$KO . ClO_5 = KCl + O_6$$

darstellen, in welcher auf der linken Seite des Gleichheitszeichens die vor der Zersetzung stattgefundene Verbindungsweise der Elemente, und auf der rechten Seite die durch die Zersetzung gebildeten Producte dargestellt sind.

Will man nur eine kleine Menge von Sauerstoffgas darstellen, so bringt man das chlorsaure Kali in eine kleine Retorte (Fig. 6) und erhitzt diese über der Spirituslampe. Das chlorsaure Kali schmilzt anfangs ruhig, entwickelt hierauf, indem es sich zu zer-

Fig. 6.



setzen anfängt, eine Menge von Gasblasen und wird dabei allmälig immer dickflüssiger, fast teigartig; wenn man alsdann nicht stärker erhitzt, so hört die Entwickelung von Sauerstoff auf. Gegen das Ende der Operation muss man Acht haben, dass der Boden der Retorte, welcher besonders der Hitze ausgesetzt und häufig ganz entblösst ist, nicht die Temperatur annimmt, in welcher das Glas weich wird; er würde sich sonst aufblähen und die Operation misslingen.

Das chlorsaure Kali ist jetzt in dem Handel so wohlfeil, dass man dasselbe selbst zur Darstellung grösserer Mengen von Sauerstoff häufig verwendet. In diesem Falle vermischt man es zweckmässig mit seinem gleichen Gewicht von Braunstein oder Kupferoxyd, wodurch seine Zersetzung viel leichter und gleichmässiger stattfindet. Man thut gut, hierbei Retorten von schwer schmelzbarem Glas anzuwenden, oder eine gewöhnliche Glasretorte mit

einem Beschlag von Thon*) zu versehen, der sie vor der Zerstörung durch die Hitze ziemlich schützt.

41. Wir gehen nun, nachdem wir die Methoden zur Bereitung des Sauerstoffgases genau beschrieben haben, zur Angabe der hauptsächlichsten Eigenschaften dieses Stoffes über.

Das Sauerstoffgas ist durch sein Aussehen nicht von der atmosphärischen Luft zu unterscheiden. Stellt man die Dichtigkeit der Luft durch 1,00000 dar, so ist die des Sauerstoffgases 1,10563. Ein Liter atmosphärischer Luft wiegt bei der Temperatur von 0° und unter einem Druck, gleich dem einer 76 Centimeter hohen Quecksilbersäule 1,2932 Gramme. Ein Liter Sauerstoffgas wiegt unter denselben Umständen 1,4298 Gramme.

Das Sauerstoffgas löst sich in sehr geringer Menge im Wasser auf; bei 4° nimmt das Wasser etwa $^{37}/_{1000}$ seines Volums davon auf, mit anderen Worten: 1 Liter Wasser löst 37 Cubikcentimeter Sauerstoffgas, oder 1 Kilogramm Wasser löst 53 Milligramme Sauerstoff auf.

42. Ein angezündetes Hölzchen brennt in atmosphärischer Luft fort; bläst man es aus, so bleibt der verkohlte Theil einige Augenblicke glühend, brennt aber nicht von selbst mit Flamme. Bringt man aber ein solches Hölzchen, welches noch einige glühende Punkte zeigt, in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glocke, so entzündet es sich sogleich wieder und brennt äusserst lebhaft. Diese Eigenschaft ist für das Sauerstoffgas charakteristisch, und man benutzt dieselbe in den Laboratorien gewöhnlich, um jenes Gas zu erkennen; wir werden indessen später sehen, dass ein anderes Gas, das Stickstoffoxydul, diese Eigenschaft gleichfalls besitzt.

Alle Körper verbrennen im Sauerstoffgas weit lebhafter als in atmosphärischer Luft. Eine einzeln glühende Kohle verlöscht in der Luft; bringt man eine solche aber mittelst eines eisernen Drahtes auf einem Porcellanschälchen in ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gefäss (Fig. 7 a. f. S.) mit weiter Mündung von 3—4 Liter Inhalt, so tritt eine äusserst lebhafte Verbrennung der Kohle ein, wobei ein intensives Licht entsteht und die Kohle sich rasch verzehrt.

Auch die Verbrennung des Schwefels und des Phosphors ist

*) Der Thon zu Beschlägen wird aus gewöhnlichem Töpferthon bereitet, den man mit der zwei- bis dreifachen Menge von Sand vermischt und mit Wasser anrührt. Man setzt häufig etwas Häcksel oder Kuhhaare zu, wodurch er leichter an dem Glase anhaftet.

im Sauerstoffgas weit lebhafter als in der Luft. Nimmt man in dem vorigen Versuche statt der Kohle ein Stückchen Phosphor, den man vor dem Eintauchen in die Flasche mit Sauerstoff anzündet, so verbrennt derselbe unter Verbreitung eines so hellen Lichtes, dass es die Augen nicht ertragen können.



Fig. 7.



Fig. 8.

Ein rothglühender Eisendraht hört an der Luft bald auf zu glühen; taucht man denselben aber, so lange er noch glüht, in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glocke, so verbrennt er unter heftigem Funkensprühen und verbreitet dabei ein helles Licht. Man stellt diesen Versuch in folgender Weise an. Eine Flasche mit weiter Oeffnung (Fig. 8) von 3 — 4 Liter Inhalt wird über Wasser mit Sauerstoffgas angefüllt. Statt des Eisendrahts nimmt man zweckmässig eine kleine Uhrfeder, weil diese eine grössere Oberfläche darbietet. Man glüht sie aus, reinigt sie durch Abreiben mit Smirgelpapier, und dreht sie spiralförmig. Das eine Ende befestigt man in einem Korkpfropfen, an das andere steckt man ein Stückchen Zunder, welchen man in dem Momente anzündet, in welchem man die Feder in die Flasche taucht. Der Zunder verbrennt sehr lebhaft und macht das Ende der Stahlfeder glühend, so dass diese selbst Feuer fängt und allmälig unter intensiver Lichtentwickelung und unter Umherschleudern geschmolzener Kugeln von Eisenoxyd, bis in die Nähe des Korks abbrennt. Man lässt am besten auf dem Boden der Flasche etwas Wasser, denn die glühenden Kugeln von Eisenoxyd, welche zu Boden fallen, würden ihn unfehlbar zersprengen.

Diese Versuche zeigen, dass die Verbrennung im Sauerstoffgas weit leichter geschieht, als in der atmosphärischen Luft. Wenn wir den Stickstoff kennen lernen, werden wir sehen, dass die Verbrennung in atmosphärischer Luft nur in Folge ihres Sauerstoffgehalts stattfindet. Der Sauerstoff ist also der wirksame Stoff bei der gewöhnlichen Verbrennung, das **Verbrennungsmittel**.

42 b. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass die Verbrennung ein chemischer Process ist, wobei ein Körper sich mit

Sauerstoff verbindet, und dass sich Wärme und gewöhnlich Licht hierbei entwickelt. Damit die Verbrennung eintrete, ist es aber nicht genug, dass Sauerstoff und ein brennbarer Körper mit einander in Berührung kommen, sondern es bedarf noch dazu einer gewissen Temperatur, damit die Vereinigung beider Stoffe stattfinde. Diese Entzündungstemperatur ist für die verschiedenen brennbaren Stoffe ungleich. Während der Phosphor schon bei schwachem Erwärmen im Sauerstoffgas zu verbrennen beginnt, vereinigt sich die Kohle nicht eher mit Sauerstoffgas, bis dass man sie zum Glühen erhitzt hat. Gewöhnlich entwickelt sich in Folge der Verbrennung so viel Wärme, dass die Temperatur des brennenden Körpers nicht unter die Entzündungstemperatur sinkt, so dass der Körper zu brennen fortfährt, so lange noch Sauerstoffgas vorhanden ist. Wird aber dem brennenden Körper so viel Wärme entzogen, dass seine Temperatur unter die Entzündungstemperatur sinkt, so hört die Verbrennung sogleich auf.

43. Durch die Verbrennung der Körper in Sauerstoffgas wird auch an dem Orte der Verbrennung eine weit grössere Temperaturerhöhung bewirkt, als in der atmosphärischen Luft. Alkohol, welcher in einer Lampe an freier Luft verbrennt, erzeugt keine so hohe Temperatur, dass ein Platindraht dadurch zum Schmelzen gebracht würde. Die Verbrennung wird lebhafter, wenn man mitten durch die Flamme einen raschen Luftstrom leitet, wodurch eine vollständigere Verbrennung auf einem kleineren Raume erreicht wird. Hierzu dient ein Apparat, Löthrohr genannt, welcher aus einem im Inneren kegelförmig zulaufenden, im rechten Winkel gebogenen Rohr besteht (Fig. 9). Die kleine Oeffnung *b* wird in die Flamme gebracht, und mittelst des Mundes durch die weitere Oeffnung *a* Luft eingeblasen. Die auf diese Weise durch die Flamme geblasene Luft darf nicht aus der Lunge kommen, weil sie alsdann

Fig. 9.

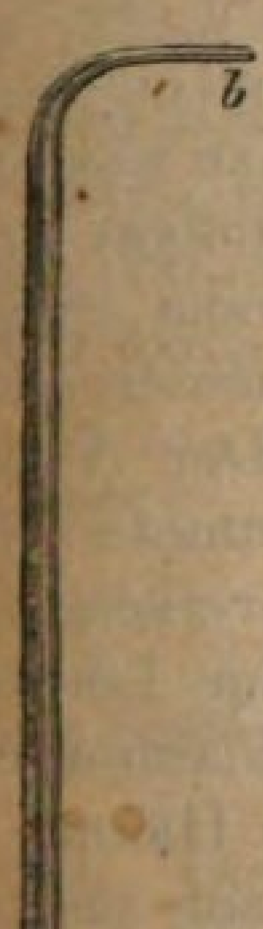
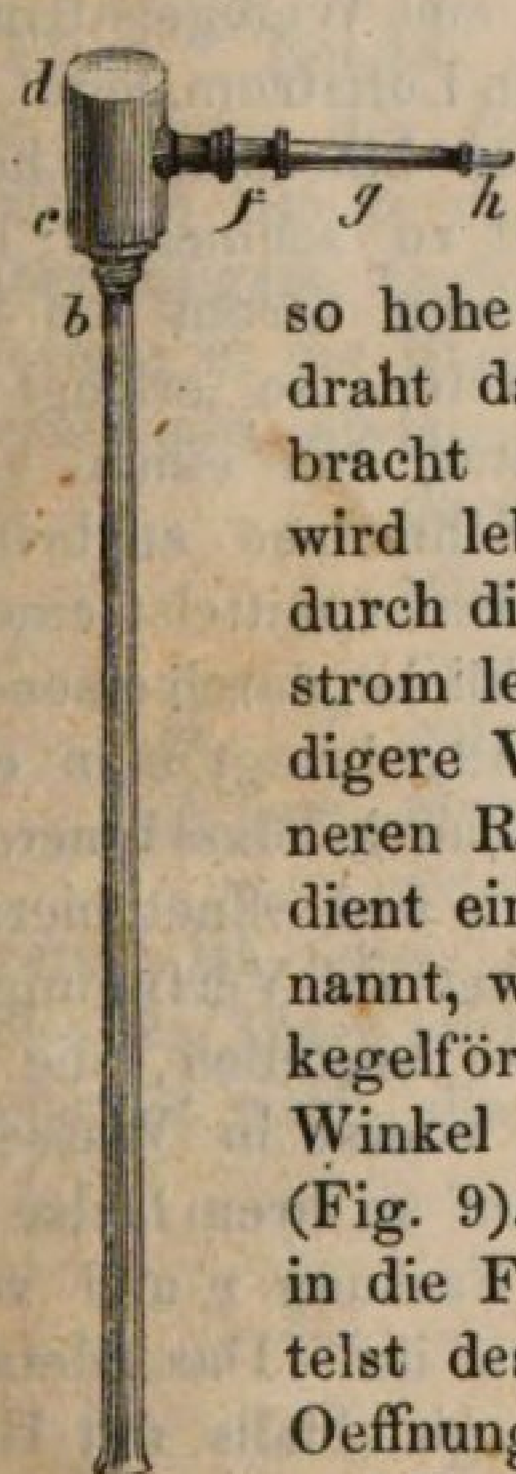
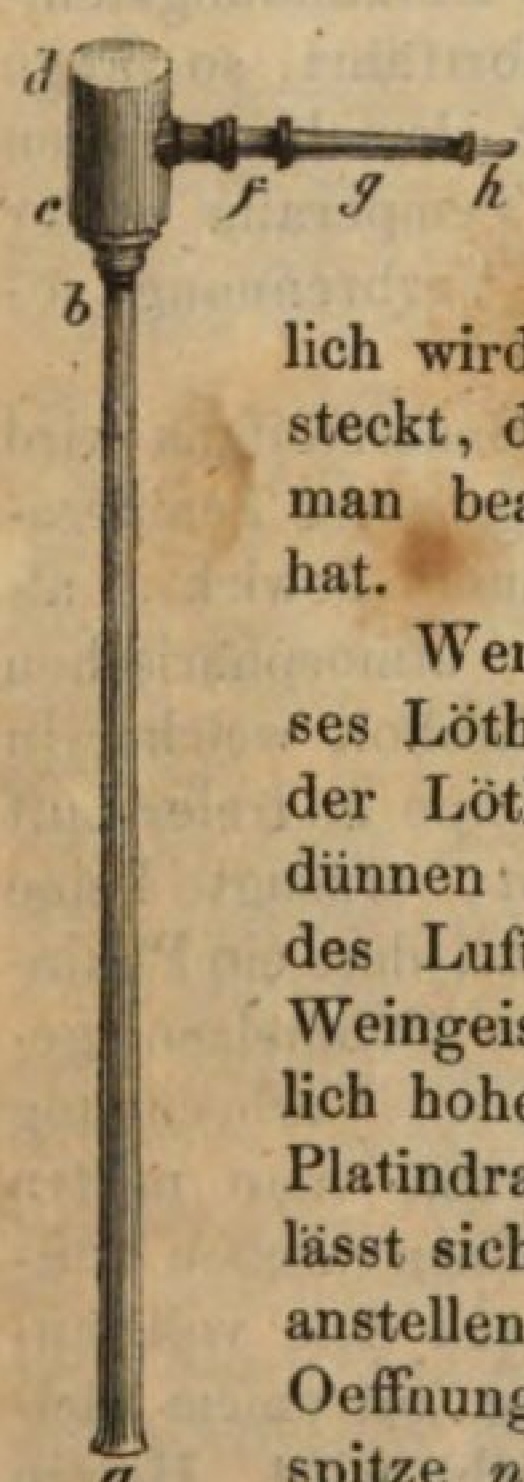


Fig. 10.



zu verdorben wäre, und die Verbrennung nicht lebhaft genug unterhalten würde. Durch einen sehr einfachen Kunstgriff, den man sich durch einige Uebung leicht zu eigen macht, athmet man durch die Nase Luft ein und bläst sie unmittelbar, in Folge der Wirkung der Backenmuskeln, in das Löthrohr. Nach einiger Uebung ist es nicht schwer, einen anhaltenden Luftstrom während 10 Minuten in dem Löthrohr zu erhalten. Gewöhnlich ist das Löthrohr aus mehreren Stücken zusammengesetzt. Eine kegelförmige Röhre *ab* (Fig. 11), deren Fassung bei *a* in den Mund gesteckt wird, ist an dem anderen, engeren Ende in einem cylindrischen Behälter *cd* befestigt, welcher gleichzeitig als Windkasten und zur Ansammlung der, durch den Luftstrom mitgerissenen Feuchtigkeit dient. Seitlich befindet sich an dem Cylinder ein kleines Ansatzrohr *f*, in welches die Spitze *g* eingerieben ist. Gewöhnlich wird darüber ein kleiner Aufsatz *h* von Platin gesteckt, der je nach der Stärke des Luftstromes, die man beabsichtigt, eine engere oder weitere Oeffnung hat.

Fig. 11.



Wenn man in eine Weingeistflamme vermittelst dieses Löthrohrs einen Luftstrom leitet, so wird die Spitze der Löthrohrflamme hinreichend heiss, um einen sehr dünnen Platindraht zu schmelzen; lässt man aber statt des Luftstromes einen Strom von Sauerstoffgas in die Weingeistflamme treten, so erlangt man eine hinlänglich hohe Temperatur, um einen ½ Millimeter dicken Platindraht zum Schmelzen zu bringen. Der Versuch lässt sich am einfachsten mittelst eines Gasometers (38.) anstellen. An die seitliche, durch einen Hahn verschlossene Oeffnung *m*, Fig. 12, bringt man eine feine Löthrohrspitze *n* an, die man in das Innere der Flamme einer Alkohollampe steckt, und öffnet hierauf die Hähne.

Hat man keinen Gasometer zur Verfügung, so kann man den Versuch auch mit einer Blase anstellen, die man mit Sauerstoff füllt. Man taucht die Blase zuerst in Wasser ein, wodurch sie biegsam wird, befestigt hierauf an ihrem Halse die kleine metallene, mit einem Hahn versehene Fassung *r* und verdrängt durch Zusammendrücken die Luft aus ihr. Das Metallstück *r*, Fig. 13, lässt sich auf eine kupferne, gleichfalls mit Hahn versehene Fassung *s* aufschrauben, welche den oberen Theil einer Glasglocke *c* schliesst. Die Glasglocke steht unter Wasser, und ist vorher mit

Sauerstoffgas gefüllt worden, man öffnet die Hähne, drückt die Glocke tiefer in das Wasser, und drängt hierdurch den

Fig. 12.

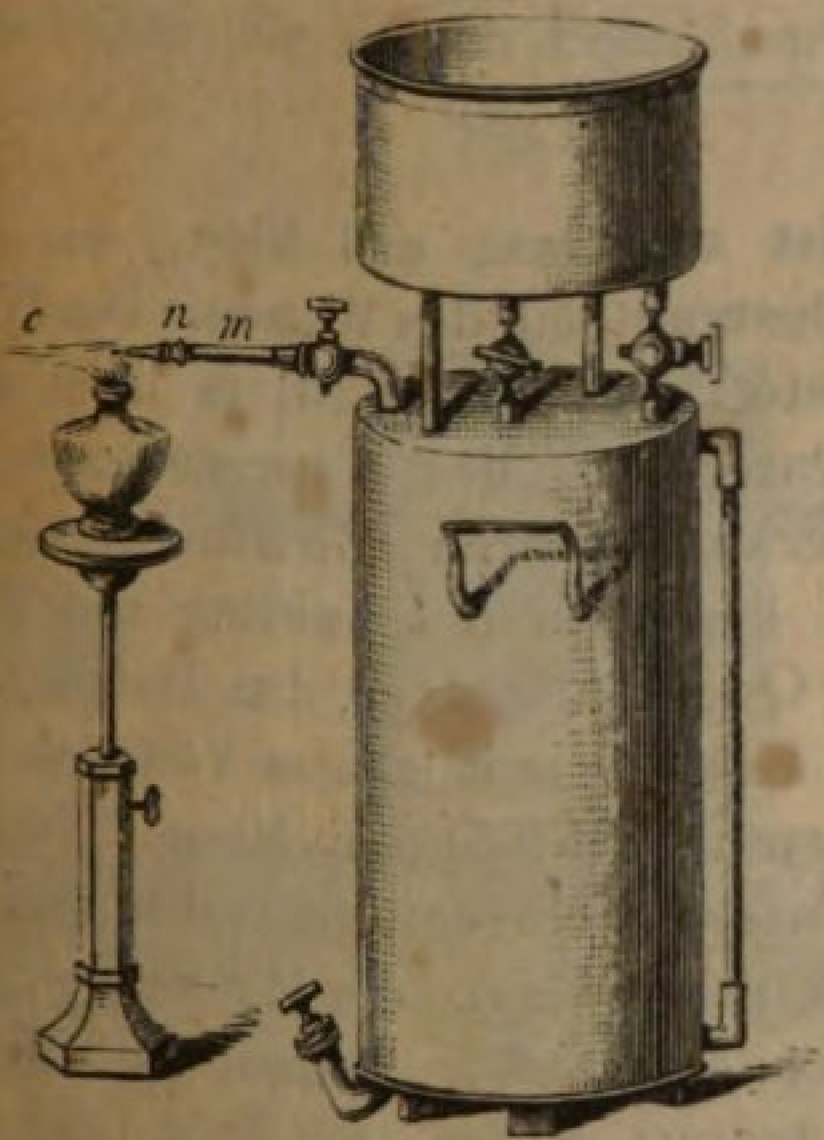
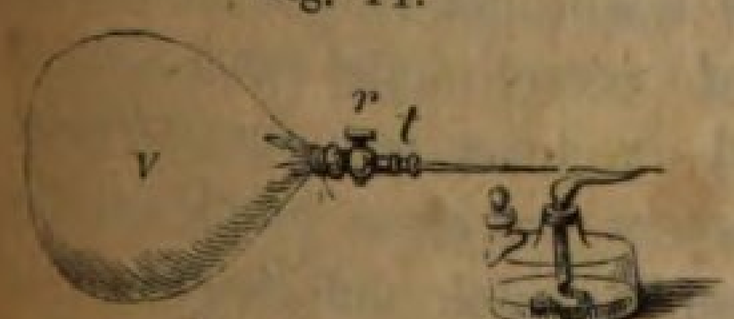


Fig. 13.



Sauerstoff in die Blase. Reicht die in der Glocke befindliche Gasmenge zur Füllung der Blase nicht hin, so schliesst man die Hähne, füllt die Glocke nochmals mit Sauerstoffgas an, und lässt nach abermaligem Oeffnen der Hähne eine neue Menge von Sauerstoffgas in die Blase eintreten. Das Metallstück *r* wird hierauf abgeschraubt, alsdann eine feine Röhre *t*, Fig. 14, durch Anschrauben daran befestigt, und diese in die Flamme gesteckt. Drückt man die Blase, indem man sie unter den Arm nimmt, so tritt ein Sauerstoffstrom in die Flamme.

Fig. 14.



44. Der Sauerstoff ist ferner zum Athmen und Leben der Thiere unentbehrlich; ein Thier stirbt nach einigen Augenblicken, wenn es in Luft gebracht wird, die vorher ihres Sauerstoffs beraubt wurde.

Wasserstoff *).

Aequivalent: H = 1.

45. Der Wasserstoff ist ein Gas, und bildet, wie schon sein Name andeutet, einen Bestandtheil des Wassers. Das Wasser besteht nämlich aus Wasserstoff und Sauerstoff; es dient in den Laboratorien meistens zur Darstellung des Wasserstoffgases.

Wir haben den Sauerstoff durch Zersetzung mancher Verbindungen desselben bei der blossen Einwirkung von Wärme erhalten, wie z. B. aus dem Quecksilberoxyd, dem Manganhyperoxyd, oder dem chlorsauren Kali. Ein ähnliches Verfahren führt bei dem Wasserstoff nicht zum Ziel. Durch blosse Einwirkung der Wärme lässt sich das Wasser nicht zersetzen, aber man kann den Wasserstoff durch Zusammenbringen des Wassers mit Körpern, welche ihm den Sauerstoff entziehen, freimachen. Mehrere Metalle bewirken diese Zersetzung; einige, wie Kalium oder Natrium, schon in der Kälte, andere, wie Eisen und Zink, bei hoher Temperatur.

Bringt man unter eine mit Wasser gefüllte Glasglocke ein Stückchen Kalium oder Natrium, so steigt es in der Glocke in die Höhe, weil es specifisch leichter als Wasser ist, und unzählige kleine Gasbläschen entwickeln sich auf seiner Oberfläche. Diese Gasblasen bestehen aus Wasserstoff, welcher sich oben in der Glocke ansammelt. Das Metall verbindet sich dabei mit dem Sauerstoff, und verschwindet rasch; es entsteht ein Oxyd, welches man durch Verdampfen des Wassers in einer Schale erhalten kann. Um diesen Versuch mit Bequemlichkeit anzustellen, füllt man in einer Quecksilberwanne eine Glocke mit Quecksilber (Fig. 15) an, lässt in den oberen Theil der Glocke etwas Wasser aufsteigen und bringt zuletzt ein Stück Kalium hinein, welches man in Fliesspapier einwickelt, damit es sich nicht mit dem Queck-

Fig. 15.

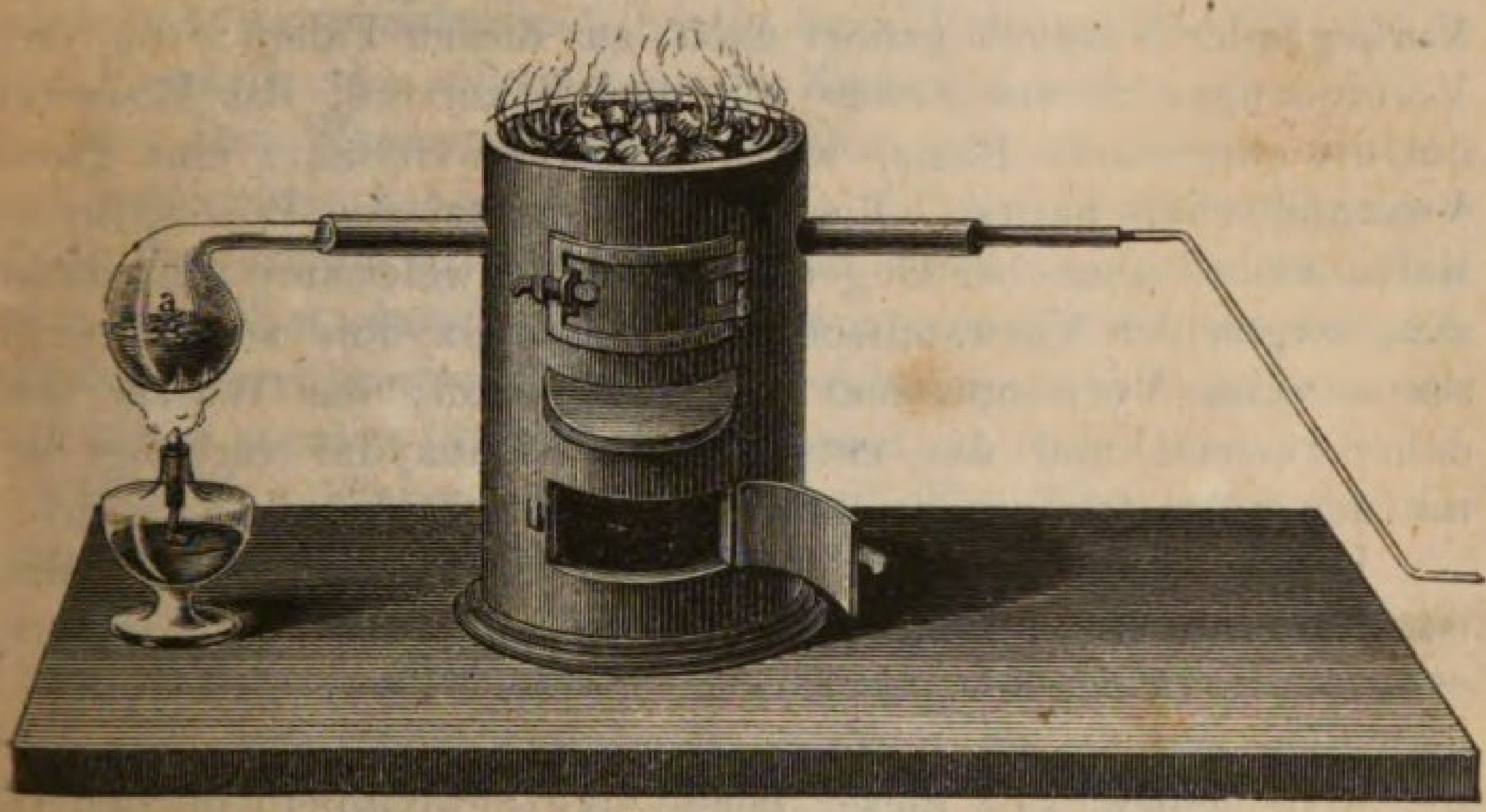


*) Das Wasserstoffgas wurde schon im 16ten Jahrhundert von Paracelsus erhalten, aber Cavendish, ein berühmter englischer Naturforscher, lehrte 1766 zuerst seine Haupteigenschaften kennen.

silber verbinde; das Kalium steigt rasch in dem Quecksilber in die Höhe und gelangt dann zum Wasser, dessen Zersetzung sogleich beginnt.

46. Um das Wasser mittelst Eisen zu zersetzen, bringt man in einen Ofen, Fig. 16, ein Porcellanrohr (oder auch einen eisernen

Fig. 16.



Flintenlauf), welches mit Bündeln von feinem Eisendraht angefüllt ist. Man verbindet eine kleine mit Wasser gefüllte Retorte *a* mit dem einen Röhrenende, und befestigt in dem anderen Ende der Röhre luftdicht ein Gasleitungsrohr, welches das Gas unter eine mit Wasser gefüllte Glocke leitet. Die Porcellanröhre wird nun langsam erhitzt, damit sie nicht in Folge zu schneller Temperaturerhöhung springe, und zuletzt bis zur Rothgluth gebracht.

Sobald die Röhre glüht, erhitzt man das in der Retorte enthaltene Wasser zum Kochen; der Wasserdampf streicht über das glühende Eisen, welches den Sauerstoff aufnimmt, und der hierdurch freigewordene Wasserstoff begiebt sich in die Glocke.

47. In der Kälte wird das Wasser von Eisen nicht zersetzt, es ist dazu Glühhitze nothwendig; anders verhält es sich, wenn man mit dem Wasser eine starke Säure, z. B. Schwefelsäure, vermischt; in diesem Falle wird das Wasser schon bei der gewöhnlichen Temperatur durch Eisen zerlegt. Die Zersetzung erfolgt hierbei in Folge einer ähnlichen Ursache, welche die Zersetzung des Manganhyperoxyds durch Schwefelsäure bei niederer Temperatur bewirkt (39.). Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei der Berührung verschiedener zusammengesetzter Stoffe durch Austausch ihrer Bestandtheile fast immer

neue Verbindungen entstehen, im Falle diese neuen Verbindungen zu einander grössere Verwandtschaft haben, oder unter den Umständen, in welchen sie entstehen, entweder im isolirten Zustande oder in Form von Verbindungen, grössere Beständigkeit besitzen. In der Folge haben wir Gelegenheit, zur Unterstützung dieses Satzes eine grosse Anzahl von Beispielen anzuführen. Vorliegender Versuch gehört auch zu diesen Fällen; die erste Verbindungsstufe des Eisens mit dem Sauerstoff, das Eisenoxydul, ist eine starke Basis, welche zur Schwefelsäure eine grosse Verwandtschaft besitzt. Eisen allein zersetzt das Wasser in der Kälte nicht, aber bei Gegenwart von Schwefelsäure vergrössert sich, wegen der Verwandtschaft des Eisenoxyduls zur Schwefelsäure, seine Verwandtschaft zum Sauerstoff; das Wasser wird daher zersetzt und das entstandene Eisenoxydul vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul.

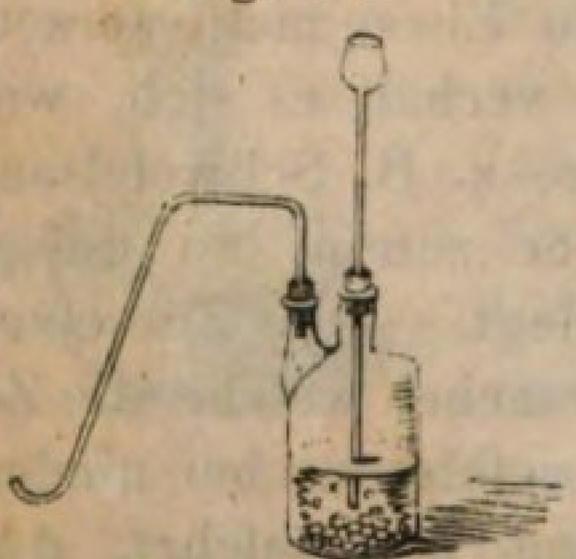
Die Schwefelsäure besitzt die Formel SO_3, die des Wassers ist HO; die Zersetzung lässt sich daher durch die Gleichung

$$Fe + SO_3 + HO = FeO \,.\, SO_3 + H$$

darstellen.

Man bedient sich dieser Zersetzung gewöhnlich in den Laboratorien zur Darstellung des Wasserstoffgases, nur nimmt man in der Regel Zink statt Eisen. Das Zink wird entweder in dem gewalzten Zustande, wie es sich im Handel findet, angewandt, und in diesem Fall in Stückchen zerschlagen, oder zweckmässiger gekörnt, indem man es in einem thönernen Tiegel (oder einem eisernen Löffel) schmilzt, und das geschmolzene Metall in ein mit Wasser gefülltes Behälter ausgiesst; es zertheilt sich dabei zu einer Masse feiner Körnchen, welche sich leicht einfüllen lassen und zugleich eine grosse Oberfläche darbieten. Man bringt das Zink in eine zweihalsige Flasche, wie in Fig. 17; durch die eine Oeffnung der Flasche geht eine Gasleitungsröhre, welche das Gas in eine pneumatische Wanne führt, die andere Oeffnung ist durch ein Glasrohr verschlossen, welches oben sich trichterförmig erweitert und bis fast auf den Boden der Flasche reicht. Durch den Trichter giesst man Wasser in die Flasche, bis diese zur Hälfte damit angefüllt ist, und bringt hierauf durch dieselbe Röhre Schwefelsäure in kleiner Menge hinzu. Sobald die Säure mit dem Zink in Berührung kommt,

Fig. 17.



fängt die Einwirkung an; die Flüssigkeit erwärmt sich und Wasserstoffgas wird in reichlicher Menge entbunden. Wenn die Gasentwickelung nachlässt, so giesst man durch den Trichter eine neue Menge von Schwefelsäure hinzu. Das schwefelsaure Zinkoxyd, welches hierbei entsteht, bleibt in der Flüssigkeit gelöst und kann durch Abdampfen daraus erhalten werden. Hat man aus dem Apparat reichliche Mengen von Wasserstoffgas entwickelt, so scheiden sich häufig beim Erkalten der Flüssigkeit viele Krystalle von schwefelsaurem Zinkoxyd aus.

48. Das Wasserstoffgas ist farblos und in reinem Zustand auch geruchlos; hat man es indessen auf die zuletzt angegebene Weise dargestellt, so besitzt es immer einen unangenehmen, von einer dem Wasserstoff in geringer Menge beigemengten fremden Substanz herrührenden Geruch, welche man jedoch, wie wir bald sehen werden (97.), entfernen kann.

1000 Vol. Wasser absorbiren, bei allen Temperaturen zwischen 0° und 20°, 19 Vol. Wasserstoffgas.

Das Wasserstoffgas konnte bis jetzt, selbst bei dem stärksten Druck und der niedrigsten Temperatur, die man anzuwenden vermochte, nicht flüssig gemacht werden. Es ist von allen Gasen, die man kennt, das leichteste; seine Dichtigkeit ist 0,0692, wenn die Dichtigkeit der Luft = 1,0000 gesetzt wird. Ein Liter Wasserstoffgas wiegt bei normalem Druck und normaler Temperatur 0,0896 Gramme. Es ist demnach $14\frac{1}{2}$mal leichter als die Luft, eine Eigenschaft, von welcher man bei den Luftballons Anwendung gemacht hat.

Mit Wasserstoffgas gefüllte Seifenblasen steigen in der Luft in die Höhe und entzünden sich bei Berührung mit einem brennenden Hölzchen. Diese Seifenblasen kann man leicht erhalten, wenn man an eine, mit Wasserstoffgas gefüllte und durch einen Hahn verschlossene, Rindsblase (Fig. 18) eine feine Röhre anschraubt, diese in Seifenwasser taucht und so herauszieht, dass ein Tropfen vorn daran hängen bleibt; öffnet man hierauf den Hahn und drückt vorsichtig die Blase, so bilden sich Seifenblasen, welche, wenn sie hinlänglich gross geworden sind, sich von selbst ablösen.

Fig. 18.



49. Das Wasserstoffgas ist sehr leicht entzündlich und verbrennt an der Luft mit sehr wenig leuchtender Flamme. Hält man nahe über die Flamme einen kalten Körper,

so schlägt sich auf diesem Wasser nieder, welches bei der Verbrennung des Wasserstoffs entstanden ist. Man stellt diesen Versuch auf die Weise an, dass man entweder ein brennendes Hölzchen in die Oeffnung einer mit Wasserstoff gefüllten Glocke bringt, oder indem man eine, vorn zu einer feinen Spitze ausgezogene Röhre in die eine Oeffnung der Flasche (Fig. 19) steckt, aus welcher Wasserstoff mittelst Schwefelsäure und Zink entwickelt wird.

Man muss bei diesem Versuch das Wasserstoffgas sich erst eine Zeitlang entwickeln lassen, um sicher zu sein, dass die atmosphärische Luft aus der Flasche verdrängt ist, bevor man ein brennendes Hölzchen an die ausgezogene Spitze bringt; das Wasserstoffgas fängt Feuer und brennt mit schwach leuchtender Flamme fort.

Fig. 19.



Ein Gemenge von Wasserstoff mit Luft verbrennt mit lebhafter Explosion, die am stärksten ist, wenn 2 Raumtheile Wasserstoffgas und 5 Raumtheile Luft gemengt sind. Man darf bei allen Versuchen mit Wasserstoff, wie z. B. bei dem vorigen, diese leichte Explodirbarkeit eines Gemenges von Wasserstoff und Luft nicht ausser Acht lassen. Wartet man z. B. nicht lange genug, bis die Luft aus der Entwickelungsflasche durch das Wasserstoffgas vollständig verdrängt ist, so verbreitet sich im Momente des Anzündens das Feuer bis zu der in der Flasche enthaltenen explosibeln Mischung: die Flasche wird durch die Explosion in Stücke zerschmettert und dabei stehende Personen laufen Gefahr, schwer verwundet zu werden.

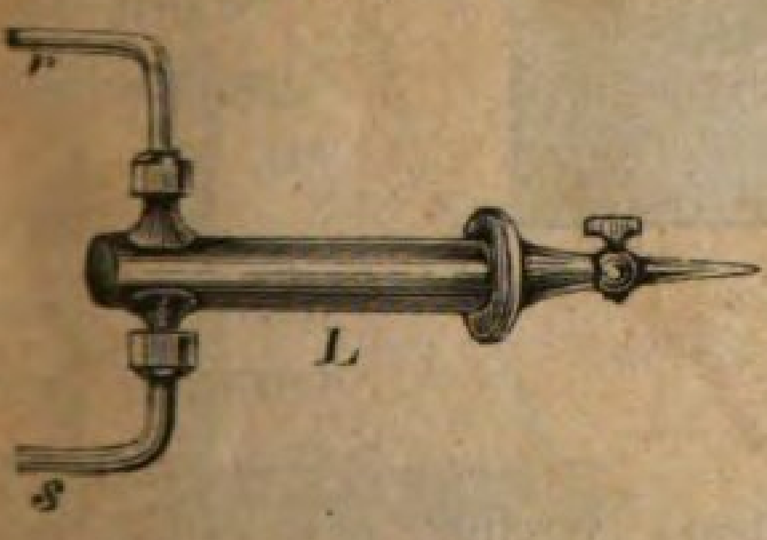
Ein Gemenge von 1 Raumtheil Sauerstoff mit 2 Raumtheilen Wasserstoff explodirt mit ungleich grösserer Heftigkeit, als eine Mischung von atmosphärischer Luft mit Wasserstoff; man nennt diese Mischung daher Knallgas.

Die Flamme des Wasserstoffgases leuchtet nur wenig, aber sie erzeugt eine bedeutende Hitze, die bei Anwendung von Sauerstoffgas besonders intensiv wird. Der Versuch lässt sich mittelst eines Gasometers (Fig. 3) leicht ausführen, indem man an die Mündung *e* eine Spitze anbringt, und durch diese in eine Wasserstoffflamme Sauerstoffgas einleitet. Die Flamme wird hierbei viel kleiner, weil die Verbrennung in einem beschränkteren Raum stattfindet; das Einströmen des Sauerstoffgases wird mittelst des Hahnes regulirt, bis die Flamme möglichst klein geworden ist. Diese Verbrennung des Wasserstoffgases im Sauer-

stoffgas erzeugt die grösste Hitze, welche man bis jetzt durch Verbrennung hervorbringen konnte, es schmelzen darin Körper, z. B. Kalk, die in den höchsten Hitzgraden unserer Oefen nicht die geringste Veränderung erleiden.

50. Um diese Verbrennung des Wasserstoffgases im Sauerstoff auf eine geeignete Weise zu bewirken, hat man verschiedene Apparate erdacht. Man presst z. B. beide Gase, nachdem man sie in dem gehörigen Verhältniss gemischt hat, in einem Apparat zusammen, so dass man eine bedeutende Menge in einem kleinen Raum vereinigt hat, und lässt das Gasgemenge, bevor es in die Luft tritt und angezündet wird, durch eine Röhre streichen, die eine grosse Anzahl kleiner Scheibchen, aus Metallgeflecht geschnitten, enthält. Lässt man das Gasgemenge ausströmen und zündet es an, so wird die Flamme durch das Metallnetz an dem Zurückschlagen gehindert. Dieser Art ist das Newman'sche Gebläse. Diese Apparate sind indessen nicht ganz frei von Gefahr, während in anderen, heutzutage allgemein angewandten, die Gase getrennt aufbewahrt werden und erst kurz vor der Mündung des Gebläses sich mit einander vermengen, so dass eine Explosion unmöglich wird. Zu diesem Zweck bedient man sich zweier Gasometer, ähnlich denen in Fig. 3, füllt das eine mit Wasserstoffgas, das andere mit Sauerstoffgas, und bringt an die Mündung *e* derselben, zwei Röhren *r*, *s* an, welche die beiden Gase in eine messingene Röhre *L* (Fig. 20) leiten, worin eine grosse Anzahl runder Scheibchen, aus einem dichten Metallgeflechte geschnitten, über einander liegt. Die messingene Röhre geht vorn in eine Spitze aus, welche einen Aufsatz von Platin erhält. Man öffnet die Hähne *a* der beiden Gasometer, so dass in das Wasserstoffgasometer doppelt soviel Wasser eintritt, als in das Sauerstoffgasometer, was sich leicht ausführen lässt, wenn die communicirende Röhre *f* eine Theilung trägt.

Fig. 20.



Leitet man die Flamme dieses Gebläses auf ein Stückchen Kreide, so wird dieses weissglühend und verbreitet ein äusserst lebhaftes Licht, unter dem Namen: Drummond'sches Licht bekannt.

51. Da der Wasserstoff selbst verbrennlich ist, so kann er die Verbrennung anderer brennbaren Körper nicht unterhalten. Es lässt sich diess leicht zeigen, indem man eine mit Wasserstoff-

gas über Wasser gefüllte Glasglocke mit einer kleinen Glasplatte verschliesst, sie verschlossen in die Röhre hebt, ohne sie umzudrehen, und eine an einem gebogenen Eisendraht befestigte brennende Kerze, nachdem man zuvor die Glasplatte weggenommen hat, einführt (Fig. 21). Die Kerze verlöscht sogleich.

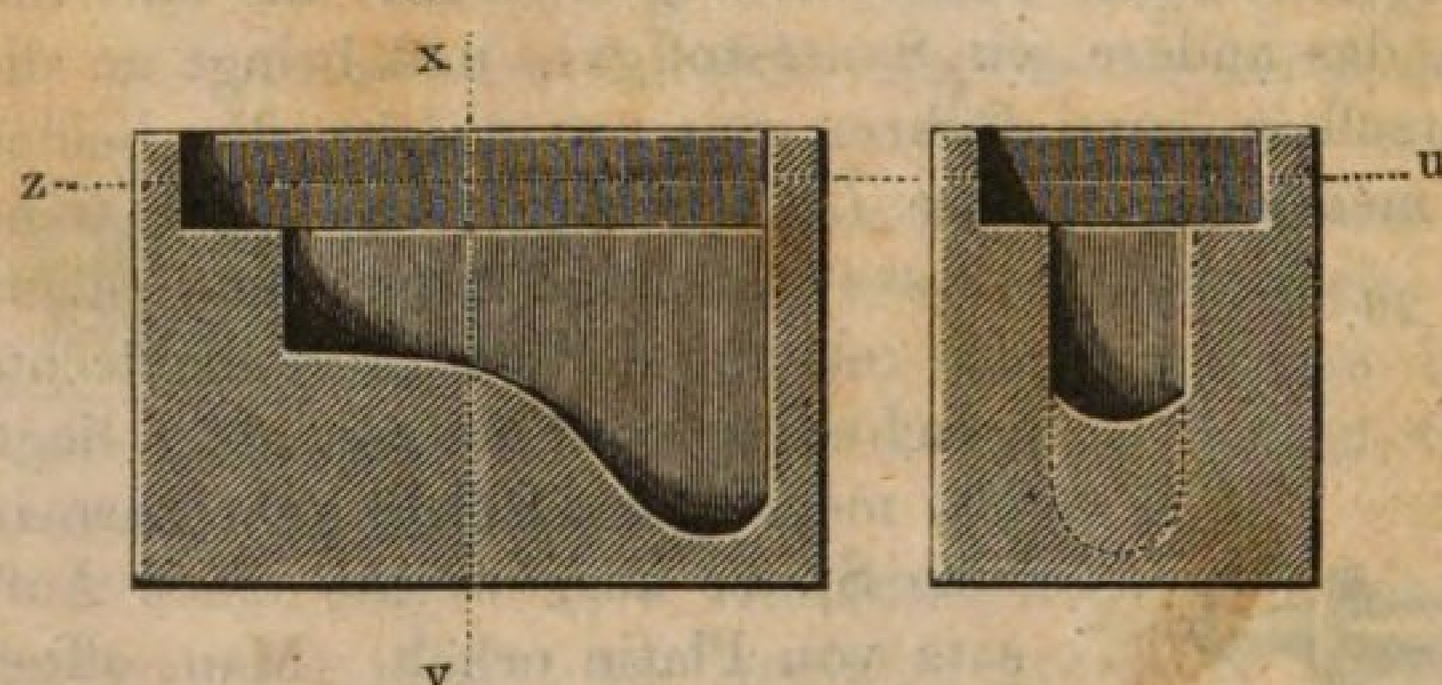
Fig. 21.



Häufig hat man nothwendig trockne Gase anzuwenden, und darf sie daher nicht über Wasser, sondern über Quecksilber auffangen, welches in einer, aus Marmor oder einem anderen dichten Stein verfertigten, Wanne enthalten ist. Kleinere Quecksilberwannen macht man von Porcellan oder Eisen. Man giebt ihnen zweckmässig eine solche Form, dass sie möglichst wenig Quecksilber zur Füllung erfordern, und doch in einem gewissen Theile hinreichend tief sind.

Fig. 22 und 23 stellen zwei senkrechte Durchschnitte einer marmornen Quecksilberwanne dar. Fig. 22 zeigt den Längeschnitt, Fig. 23 den Querschnitt, nach der Ebene *x y* in Fig. 22. Die Linie *z u* deutet den Stand des Quecksilbers an.

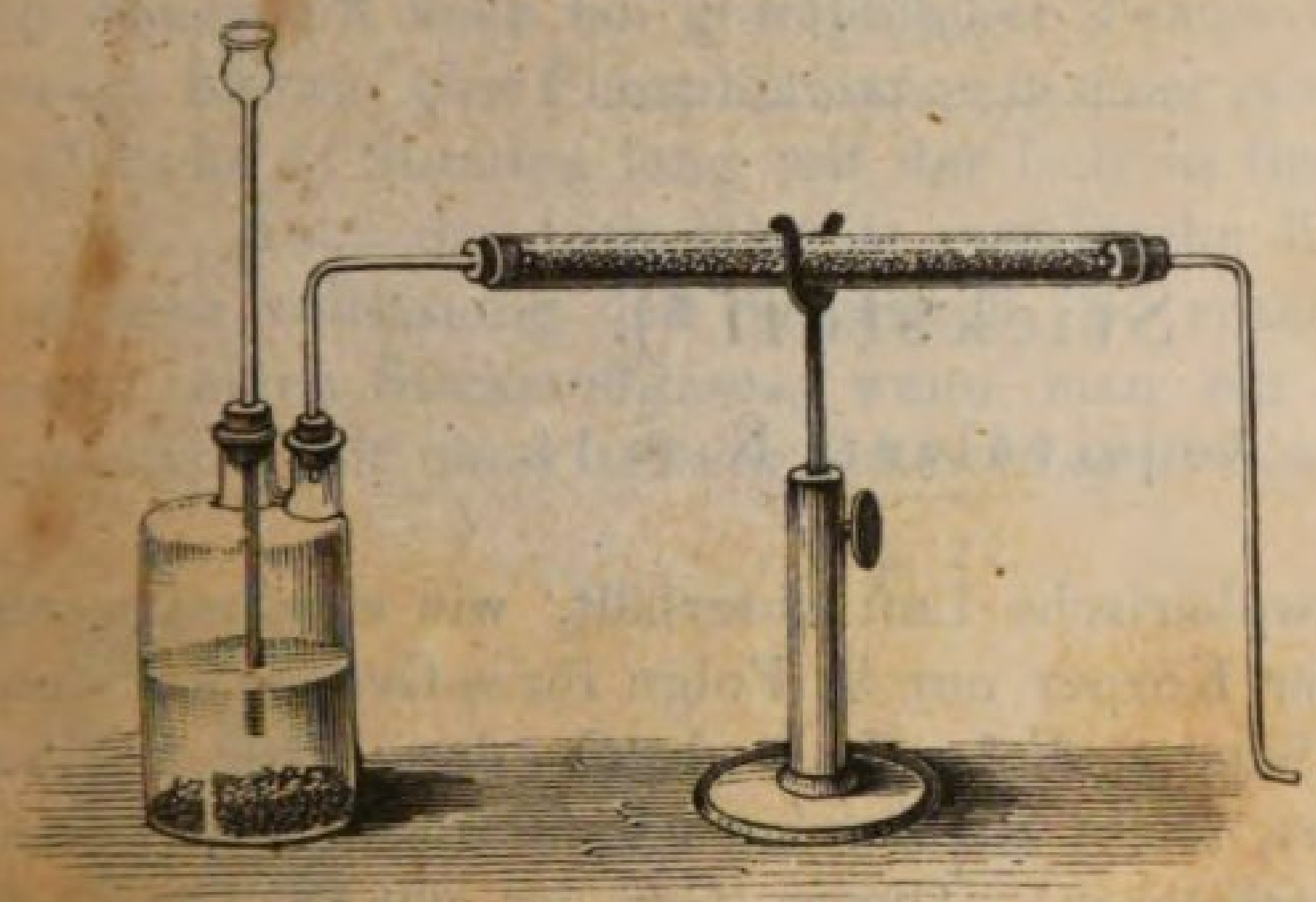
Fig. 22. Fig. 23.



52. Will man die Gase trocken aufsammeln, so müssen die Gefässe (Glocken, Flaschen) vorher gut getrocknet werden, was dadurch geschieht, dass man sie über Kohlen erhitzt, wobei man ihnen durch beständiges Umdrehen eine gleichförmige Temperatur zu geben sucht. Mittelst eines gewöhnlichen Blasebalgs, der vorn mit einer langen Glasröhre versehen ist, so dass man damit bis auf den Boden des Gefässes reicht, bläst man fortwährend Luft ein. Hierauf füllt man das Gefäss mit Quecksilber an, und dreht es unter Quecksilber um. Um das in der Glocke gesammelte Gas zu trocknen, bringt man ein Stückchen eines Körpers hinein, welcher mit Begierde Wasser aufnimmt,

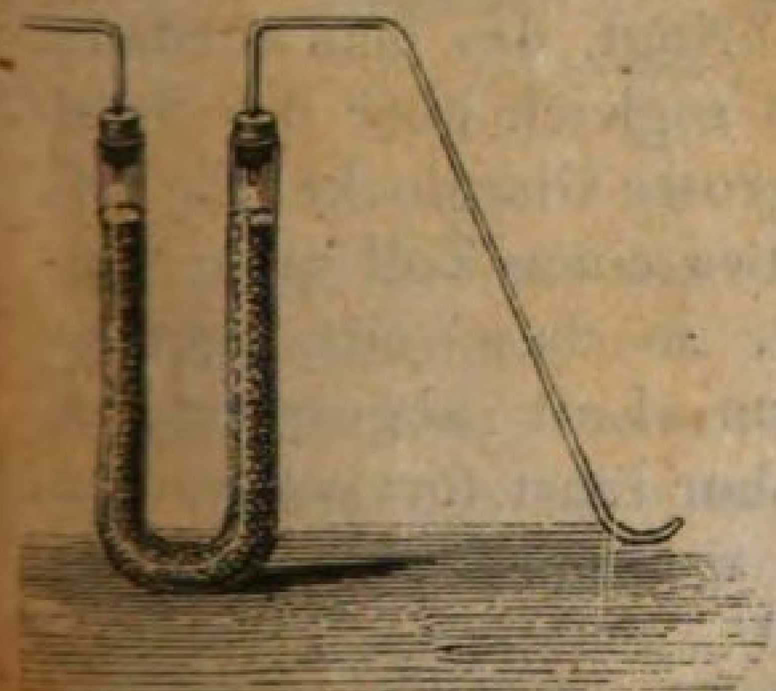
wie z. B. geschmolzenes Chlorcalcium, und lässt es damit einige Stunden lang in Berührung. In anderen Fällen trocknet man die Gase, bevor man sie in der Glocke auffängt; man lässt sie zu diesem Zwecke durch eine mit Stücken von Chlorcalcium gefüllte Röhre *E*, Fig. 24, streichen.

Fig. 24.



Auch mittelst concentrirter Schwefelsäure lassen sich Gase leicht vollkommen trocknen; die concentrirte Schwefelsäure nimmt die Feuchtigkeit begierig auf, und entwickelt bei der gewöhnlichen Temperatur keine Dämpfe. Die einfachste Weise, die Schwefelsäure zum Austrocknen anzuwenden, besteht darin, dass man damit Bimsstein tränkt, und diesen in eine, in Form eines U gebogene Röhre (Fig. 25) bringt. Der Bimsstein muss vorher zubereitet werden, weil er häufig Chlormetalle enthält, aus welchen die Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure austreiben würde, wodurch die Gase verunreinigt werden könnten. Man befeuchtet daher den Bimsstein zuerst mit Schwefelsäure und glüht ihn dann in einem irdenen Tiegel aus, wobei alle vorhandenen Chlormetalle zersetzt und in schwefelsaure Salze verwandelt werden.

Fig. 25.



53. Das Knallgas, oder eine Mischung von Wasserstoffgas mit Luft entzündet sich nicht nur durch die Berührung mit einem brennenden Hölzchen, oder durch den elektrischen Funken, sondern auch in der Kälte schon bei Gegenwart gewisser Körper, namentlich von Platinschwamm *). Wirft man in eine mit Knall-

*) Platinschwamm nennt man das poröse schwammige Platin, welches

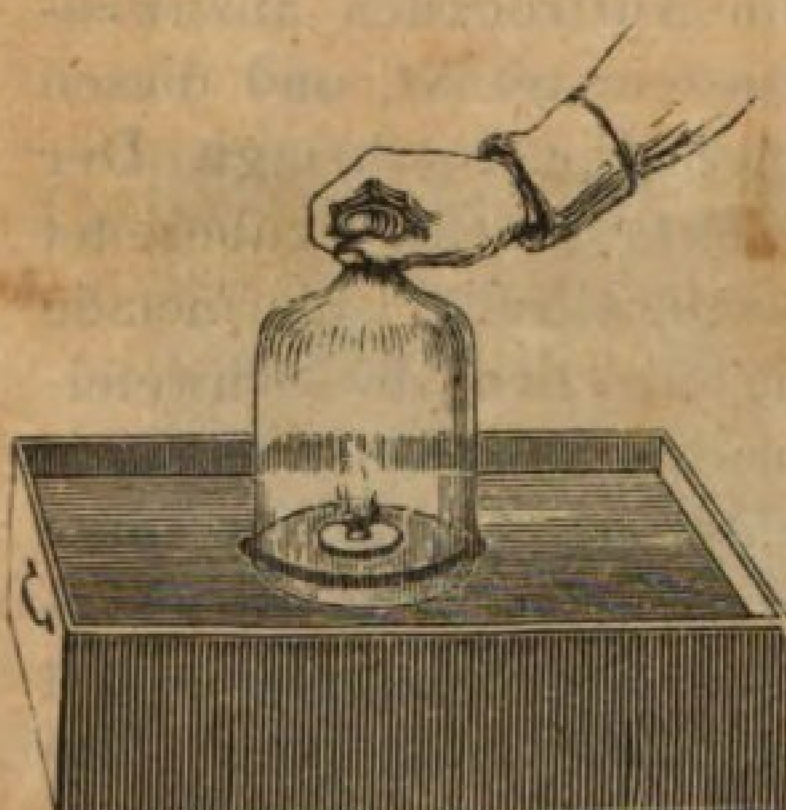
gas gefüllte Proberöhre ein Stückchen Platinschwamm, so explodirt es augenblicklich. Leitet man auf Platinschwamm, der sich mit Luft in Berührung befindet, einen Strahl von Wasserstoffgas, so wird das Platin glühend und das Gas entzündet sich sogleich. Man hat von dieser Eigenschaft bei den Döbereiner'schen Zündmaschinen eine Anwendung gemacht.

Stickstoff*).

Aequivalent: N = 14.

54. Die atmosphärische Luft unterhält, wie erwähnt wurde, das Verbrennen der Körper nur in Folge ihres Gehalts an Sauerstoff. Wenn der Sauerstoff der Luft durch den verbrennlichen Körper verzehrt ist, bleibt ein Gas zurück, in welchem brennende Körper sogleich verlöschen. Dieses Gas ist der Stickstoff. Die Darstellung desselben ist daher sehr einfach; man lässt einen grossen Korkpfropfen auf Wasser in einer Wanne schwimmen, und stellt ein kleines Porcellanschälchen darauf, in welches man ein Stückchen Phosphor bringt, das man anzündet. Man deckt sogleich über das Schälchen eine grosse Glasglocke (Fig. 26), die man etwa einen Zoll unter Wasser taucht, so dass eine gewisse Menge von Luft abgesperrt ist. Der Phosphor fährt fort zu brennen, bis aller Sauerstoff sich mit ihm

Fig. 26.



durch Glühen gewisser Platinverbindungen, namentlich des Platinsalmiaks, erhalten wird.

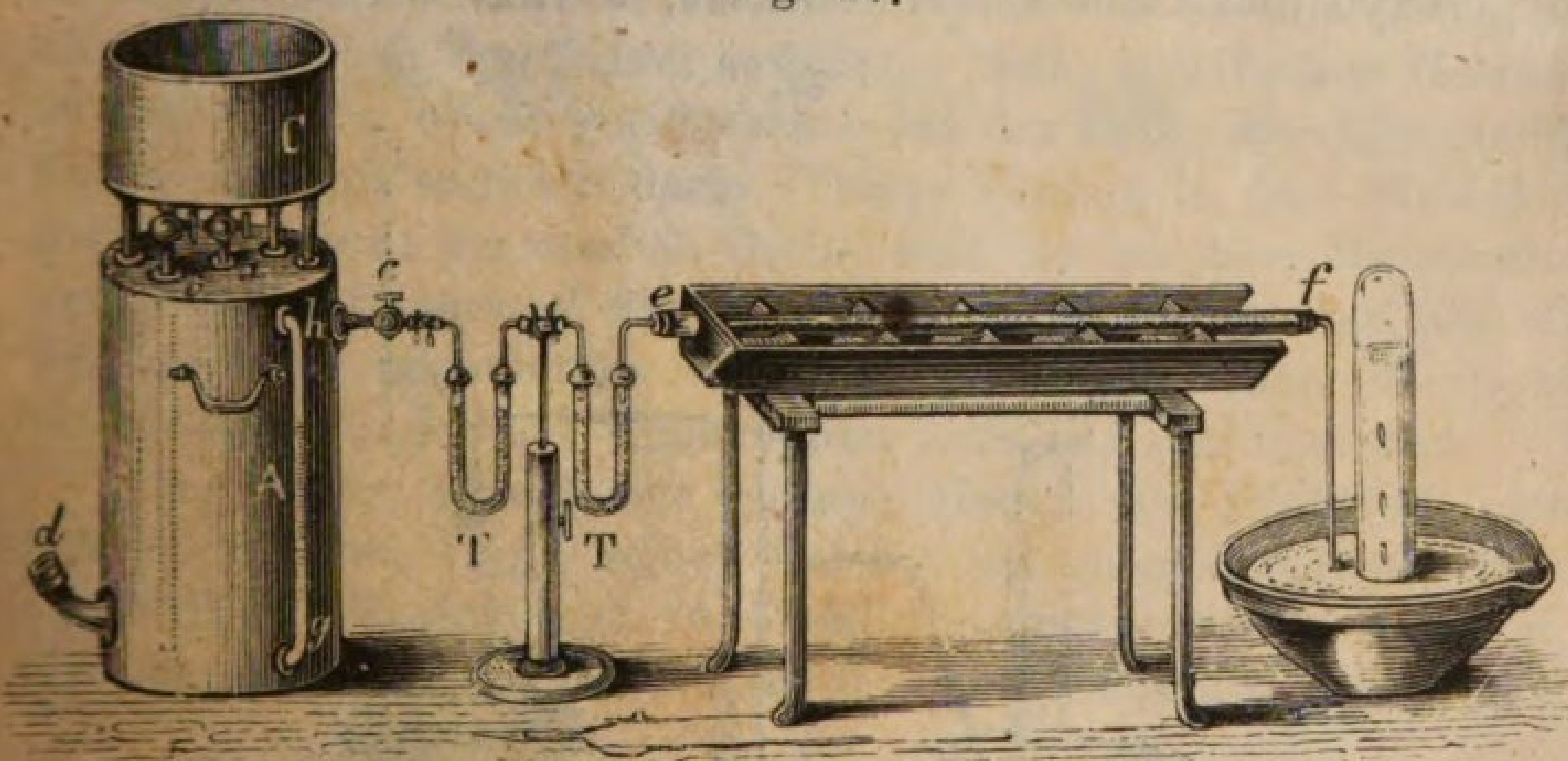
*) Rutherford entdeckte 1772, dass die atmosphärische Luft einen Bestandtheil enthält, welcher weder das Athmen, noch das Verbrennen unterhalten kann. Chaptal nannte diesen Stoff später Nitrogenium, weil er mit Sauerstoff verbunden eine Säure, Salpetersäure genannt, bildet, die in dem Salpeter, Nitrum, mit Kali vereinigt ist. Lavoisier bezeichnete diesen Stoff durch Azote (aus α privativum, und ζωτικός, das Leben erhaltend, gebildet), wovon der deutsche Name Stickstoff abgeleitet wurde.

verbunden hat; die hierdurch entstandene Phosphorsäure wird vom Wasser aufgelöst, und nachdem die Verbrennung aufgehört hat und das Gas erkaltet ist, sieht man, dass das Volum desselben bedeutend abgenommen hat, und etwa nur noch $\frac{4}{5}$ von dem ursprünglichen Raum einnimmt.

Braucht man nur wenig Stickstoffgas, so kann man der Luft den Sauerstoff auch bei gewöhnlicher Temperatur entziehen; es genügt hierzu, eine Phosphorstange in einer mit Wasser abgesperrten Glocke 24 Stunden lang mit der Luft in Berührung zu lassen.

55. Auch das rothglühende metallische Kupfer entzieht der Luft sehr vollständig den Sauerstoff. So erhält man leicht einen Strom reinen Stickstoffgases, wenn man ein mit Luft gefülltes Gasometer mit einer schwer schmelzbaren Glasröhre *ef* (Fig. 27)

Fig. 27.



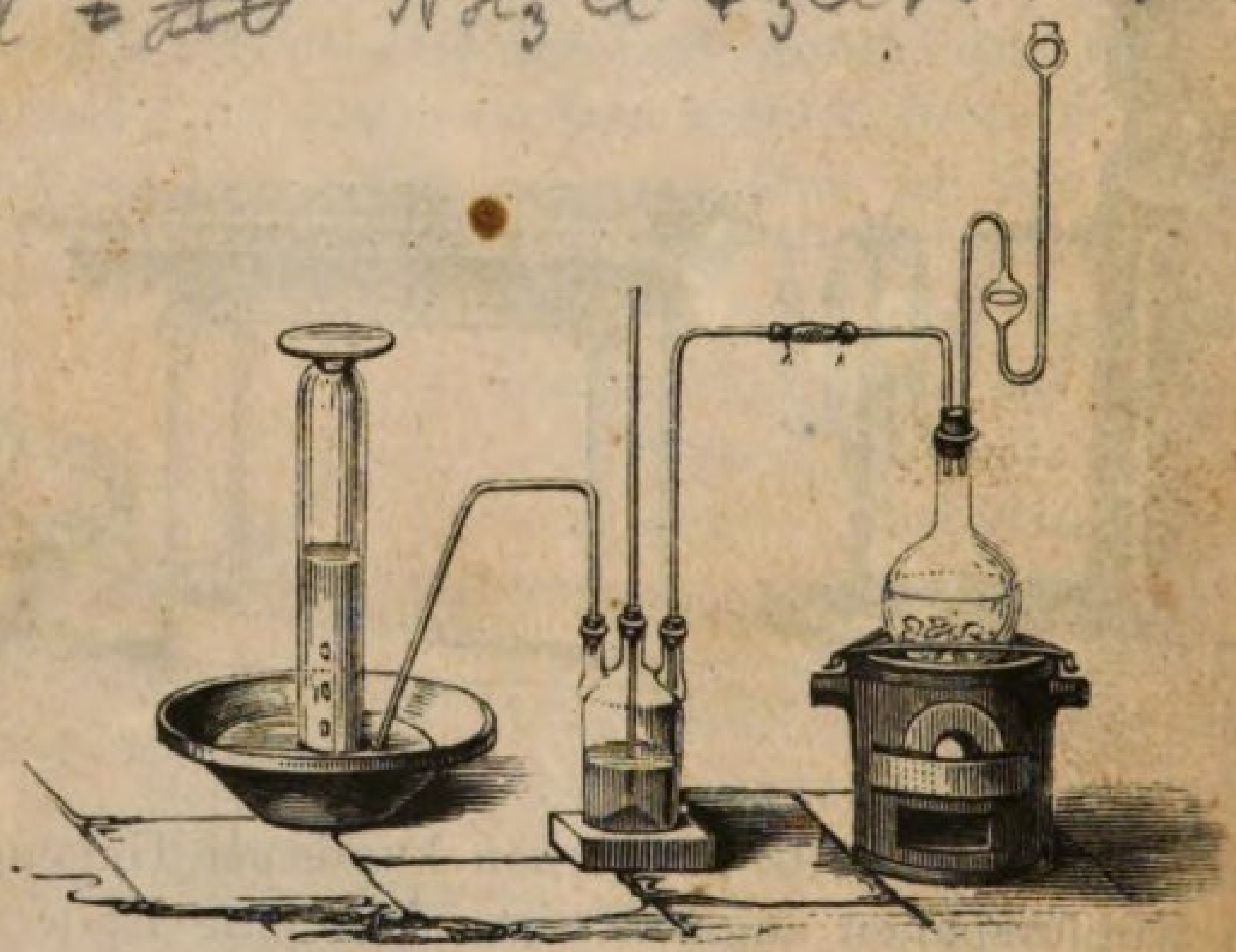
verbindet, die mit den beim Drehen kupferner Gegenstände abfallenden Kupferspänen angefüllt ist. Das eine Ende der Röhre *e* steht mit dem Gasometer in Verbindung, an dem anderen ist eine Gasleitungsröhre angebracht. Da die atmosphärische Luft immer kleine Mengen von Kohlensäure enthält und ausserdem in dem Gasometer mit Wasserdampf gesättigt ist, so muss man sie, wenn man vollkommen reinen Stickstoff darstellen will, bevor sie in die mit Kupferdrehspänen gefüllte Röhre eintritt, durch zwei U-förmig gebogene Röhren leiten, deren erste *T* mit Kalilauge getränkten Bimsstein, die zweite *T'* aber mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Die Kalilauge hält die Kohlensäure, die Schwefelsäure den Wasserdampf zurück. Das Glasrohr mit dem Kupfer liegt auf einem langen Ofen von Eisenblech und wird darauf rothglühend gemacht. Man umwickelt

die Röhre, damit sie sich nicht biege, mit einem dünnen Messingblech.

56. Man bereitet den Stickstoff in den Laboratorien häufig auch nach einem anderen Verfahren, welches ihn ebenso rein liefert; man zersetzt nämlich das Ammoniak durch Chlor. Das Ammoniak ist eine Verbindung von Wasserstoff mit Stickstoff; ein Theil des Ammoniaks wird durch das Chlor zersetzt; das Chlor vereinigt sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, und der Stickstoff wird frei. Die entstandene Chlorwasserstoffsäure tritt mit einem anderen Theil des Ammoniaks in Verbindung und bildet chlorwasserstoffsaures Ammoniak, welches im Wasser gelöst bleibt.

Der Kolben (Fig. 28) enthält ein Gemenge von Manganhyperoxyd und Chlorwasserstoffsäure, woraus sich Chlorgas ent-

Fig. 28.



wickelt, welches in eine mit wässerigem Ammoniak zur Hälfte angefüllte Flasche geleitet wird; das Chlorgas verliert darin sogleich seine gelbe Farbe, und in der Flüssigkeit bildet sich eine Menge kleiner Gasblasen von Stickstoff, welche man aufsammelt, sobald die atmosphärische Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt ist.

Dieser Versuch ist ganz gefahrlos, so lange die ammoniakalische Flüssigkeit noch überschüssiges Ammoniak enthält; fährt man aber mit dem Einleiten von Chlor fort, nachdem alles Ammoniak in chlorwasserstoffsaures Ammoniak verwandelt ist, so findet eine andere Zersetzung statt, in Folge deren sich eine äusserst

gefährliche Verbindung bildet, welche wir später unter dem Namen Chlorstickstoff kennen lernen werden. Dieser Körper scheidet sich in Form ölartiger, gelber Tropfen ab; man muss das Entstehen desselben vermeiden, weil er unter allen bekannten Stoffen am leichtesten explodirt.

Man kann das Stickstoffgas auch sehr rein und in grosser Menge durch Kochen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak erhalten; das salpetrigsaure Ammoniak zerfällt hierbei in Stickstoff und in Wasser; die Formel des salpetrigsauren Ammoniaks ist nämlich: $NH_3 . HO . NO_3$; sie enthält die Elemente von 4 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Stickstoff. Es ist nämlich: $NH_3 . HO . NO_3 = 4 HO + 2 N$.

57. Das Stickstoffgas ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack; dasselbe konnte bis jetzt bei keinem Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Sein specifisches Gewicht ist 0,9713, also etwas geringer als das der Luft. Eine brennende Kerze verlischt sogleich darin. Thiere können in dem Stickstoffgas nicht leben; sie sterben darin, weil der zu ihrer Respiration nothwendige Sauerstoff fehlt; der Stickstoff selbst hat auf die Organe keine nachtheilige Wirkung, wie man schon daran erkennt, dass $^4/_5$ der atmosphärischen Luft aus ihm bestehen.

Das Wasser nimmt eine geringe Menge von Stickstoff, nämlich bei 4° etwa $^{18}/_{1000}$ seines Volums auf, oder in anderen Worten, 1 Liter Wasser löst 18 Cubikcentimeter Stickstoff, oder 1 Kilogramm Wasser nimmt 0,023 Gramme Stickstoff auf.

Atmosphärische Luft.

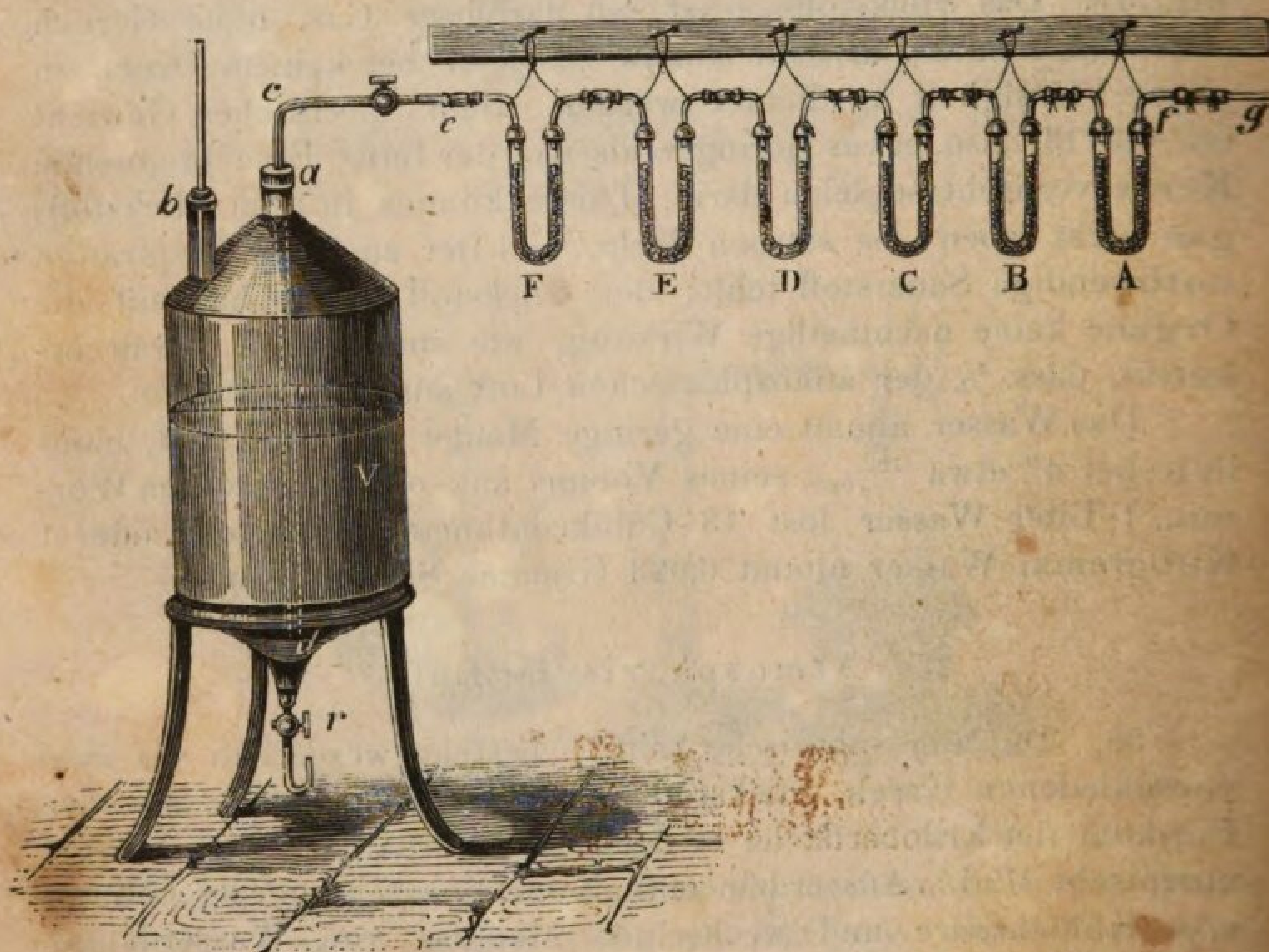
58. Die atmosphärische Luft*) besteht wesentlich aus zwei verschiedenen Gasen, Stickstoff und Sauerstoff, welche auf allen Punkten der Erdoberfläche in demselben Verhältniss mit einander vermischt sind. Ausserdem enthält sie eine sehr geringe Menge von Kohlensäure und wechselnde Mengen von Wasserdampf. Auch einige andere Gase oder Dämpfe, aber in kaum bemerklicher Menge, kommen darin vor, hauptsächlich solche, welche bei der Fäulniss von Pflanzen- und Thierstoffen entstehen.

*) Seit Aristoteles hielt man die Luft für eines der 4 Elemente der Natur, und diese Ansicht wurde bis gegen Ende des 18ten Jahrhunderts beibehalten. Lavoisier zeigte zuerst auf unwiderlegliche Weise, dass die Luft ein Gemenge zweier Gase von verschiedenen Eigenschaften ist, und bestimmte annähernd ihre Verhältnisse.

Wir wollen verschiedene Methoden beschreiben, nach welchen man die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft ermitteln kann. Bei dieser Analyse hat man immer zwei verschiedene Operationen, welche man von einander getrennt ausführt, vorzunehmen. Die erste hat die Ermittelung des Gehalts an Kohlensäure und Wasserdampf zum Zweck, bei der zweiten bestimmt man die Menge des Sauerstoffs und Stickstoffs in der von Kohlensäure und Wasserdampf befreiten Luft.

Die Fig. 29 stellt einen Apparat dar, mittelst dessen man die in der atmosphärischen Luft enthaltene Menge von Kohlensäure und Wasserdampf sehr genau ermittelt.

Fig. 29.



Ein cylindrisches Gefäss *V*, aus galvanisirtem Eisenblech verfertigt, welches 50 — 100 Liter fasst, steht auf einem Dreifuss über einer grossen Wanne, welche die ganze Menge des in dem Gefäss *V* enthaltenen Wassers aufnehmen kann. Dieses Gefäss ist unten mit einem Hahn *r* und einer etwa 1 Decimeter langen, nach oben gebogenen Röhre versehen; oben hat es zwei runde Oeffnungen *a*, *b*. An die mittlere Oeffnung *a* befestigt man mittelst eines metallenen Pfropfs und Wachs, eine metallene, an beiden Enden offene Röhre *a*, *c*; bei *c* ist diese Röhre gebogen

und mit einem Hahn versehen. Die seitliche Oeffnung *b* ist mittelst eines ein Thermometer umschliessenden durchbohrten Korkes, der mit Wachs getränkt ist, verschlossen.

Man bestimmt vorher durch Ausmessen den Inhalt des Gefässes *V*, füllt es hierauf mit Wasser an und verbindet mit der Röhre bei *e* eine Reihe von Röhren *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*; die Röhren *A*, *B*, *E*, *F* sind mit grob gepulvertem Bimsstein angefüllt, welcher mit concentrirter Schwefelsäure getränkt ist; die Röhren *C*, *D* enthalten Bimssteinstücke, welche mit concentrirter Kalilauge befeuchtet sind. Mit der letzten Röhre *A* ist endlich ein langes Rohr *f g* verbunden, welches die Luft von dem Orte, woher man sie analysiren will, in das Laboratorium leitet.

Die mit Bimsstein angefüllten U-förmigen Röhren sind an beiden Seiten mit guten Körken verschlossen, durch welche engere und im rechten Winkel gebogene Glasröhren gehen, wie Fig. 25 zeigt. Die Röhren sind unter sich mit kleinen Kautschukröhren verbunden, die man über den Glasröhren mit starker Seidenschnur zuschnürt.

Die beiden Röhren *A* und *B* werden zusammen gewogen, ebenso wie die drei Röhren *C*, *D* und *E*. Die Röhre *F* braucht nicht gewogen zu sein; sie bleibt stets an dem Apparat befestigt und dient nur dazu, den Zutritt von Wasserdampf aus dem Gefässe *V* in die Röhre *E* zu verhindern.

Hat man den Apparat auf diese Weise zusammengestellt, so lässt man das in dem Gefäss *V*, welches Aspirator genannt wird, enthaltene Wasser durch Oeffnen des Hahns *r* ausfliessen. Bevor die äussere Luft in das Gefäss *V* gelangt, muss sie die Röhren *A*, *B*, *C*, *D* und *E* durchstreichen; in den beiden ersten Röhren wird ihre Feuchtigkeit, in den beiden folgenden Röhren *C* und *D* ihre Kohlensäure weggenommen. Da aber die in diese letzteren Röhren kommende Luft ganz trocken ist, und aus der Kalilauge wieder eine merkliche Menge von Wasserdampf aufnimmt, so hat man noch die Röhre *E*, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält, angefügt, damit der Luft das aufgenommene Wasser wieder entzogen werde.

Wenn der Aspirator sich ganz geleert hat, nimmt man die U-förmigen Röhren auseinander und wägt sie abermals; die Gewichtszunahme der Röhren *A* und *B* giebt die Menge des Wasserdampfes, die Gewichtszunahme von *C*, *D* und *E* die Menge der Kohlensäure an, welche in der durch den Apparat hindurchgegangenen Luft enthalten war.

Die Versuche haben ergeben, dass der Kohlensäuregehalt

der atmosphärischen Luft im Freien zwischen 4 bis 6 Zehntausendstel schwankt; der Gehalt an Wasserdampf schwankt zwischen weiten Grenzen, je nach der Temperatur und dem Sättigungsgrade der Luft.

59. Sehen wir nun, wie man die Menge des Sauerstoffs und des Stickstoffs in der Luft bestimmt, welche vorher von Kohlensäure und Wasserdampf befreit worden ist. Man kann auf verschiedenen Wegen dahin gelangen; die einfachsten sind folgende:

Einige Körper entziehen schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft den Sauerstoff. Man braucht daher, um die Luft zu analysiren, nur ein beliebiges Luftvolum in eine getheilte Glocke zu bringen, das Volum derselben zu messen, und hierauf die den Sauerstoff wegnehmende Substanz hinzuzubringen und so lange in der Glocke zu lassen, bis sich das Volum des Gases nicht merklich mehr verändert. Das Volum des zurückbleibenden Gases, welches reiner Stickstoff sein muss, wird abermals gemessen.

Zu dem obigen Zweck wendet man gewöhnlich Phosphor, oder gewisse metallische Verbindungen, wie z. B. eine Auflösung von Halb-Chlorkupfer in Ammoniak, oder endlich organische Stoffe, wie z. B. eine Auflösung von Pyrogallussäure in Kali, an.

60. Man kann zu der Luftanalyse auch andere Stoffe anwenden, welche den Sauerstoff nicht bei gewöhnlicher Temperatur aufnehmen, wohl aber bei starker Hitze sich mit demselben vereinigen. Ein solcher Versuch lässt sich selbst in der Weise anstellen, dass man sowohl den Sauerstoff, welcher sich mit dem angewendeten Stoffe verbunden hat, als auch den übrig bleibenden Stickstoff wägt. Figur 30 stellt den in diesem Falle angewendeten Apparat dar: *a b* ist eine mit metallischem Kupfer gefüllte Röhre von schwer schmelzbarem Glase, die auf einem langen Ofen von Eisenblech liegt, so dass man sie ihrer ganzen Länge nach erhitzen kann. An die Enden der Röhre sind mittelst Kautschuk die mit einem Hahn versehenen Röhren *r*, *r'* befestigt. Das eine Ende der Röhre *a* steht mit einem Glasballon *V*, von etwa 20 Liter Inhalt, an welchen ein Hahn *u* angebracht ist, in Verbindung; das andere Ende *b* communicirt mit einer Reihe von Apparaten *A*, *B*, *C*. Der Apparat *A* ist in Figur 31 in grösserem Maassstabe dargestellt; er wird nach seinem Erfinder Liebig'scher Kugelapparat (oder Kaliapparat) genannt, und dient zur Absorption der Kohlensäure. Er besteht aus drei Kugeln *d*, *b*, *c*, welche auf derselben Axe angebracht sind, und zwei weiteren Kugeln *m* und *f*, welche über den ande-

ren und mit den ersteren durch enge Röhren in Verbindung stehen. Man füllt den Apparat mit concentrirter Kalilauge, so

Fig. 30.

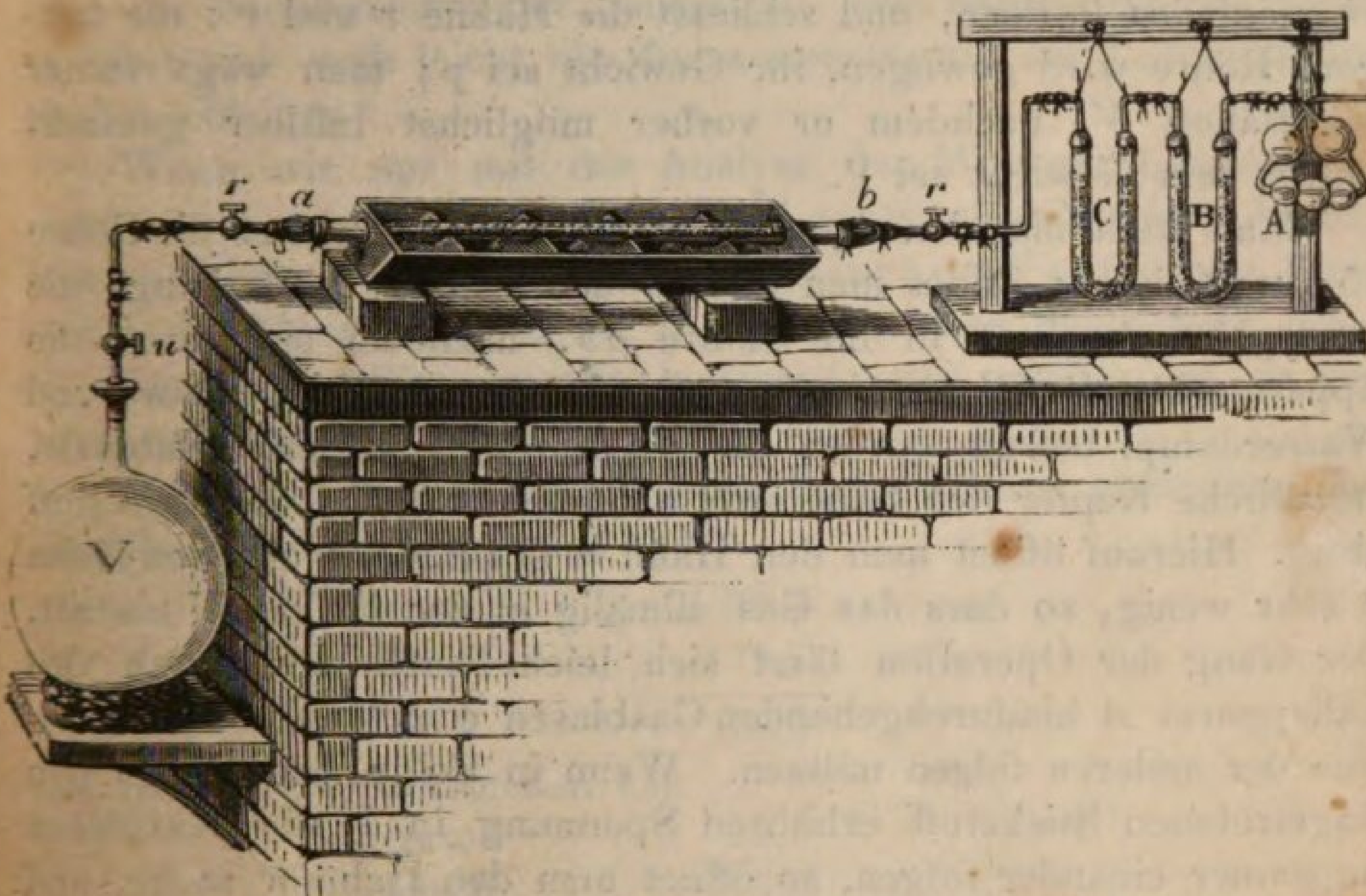
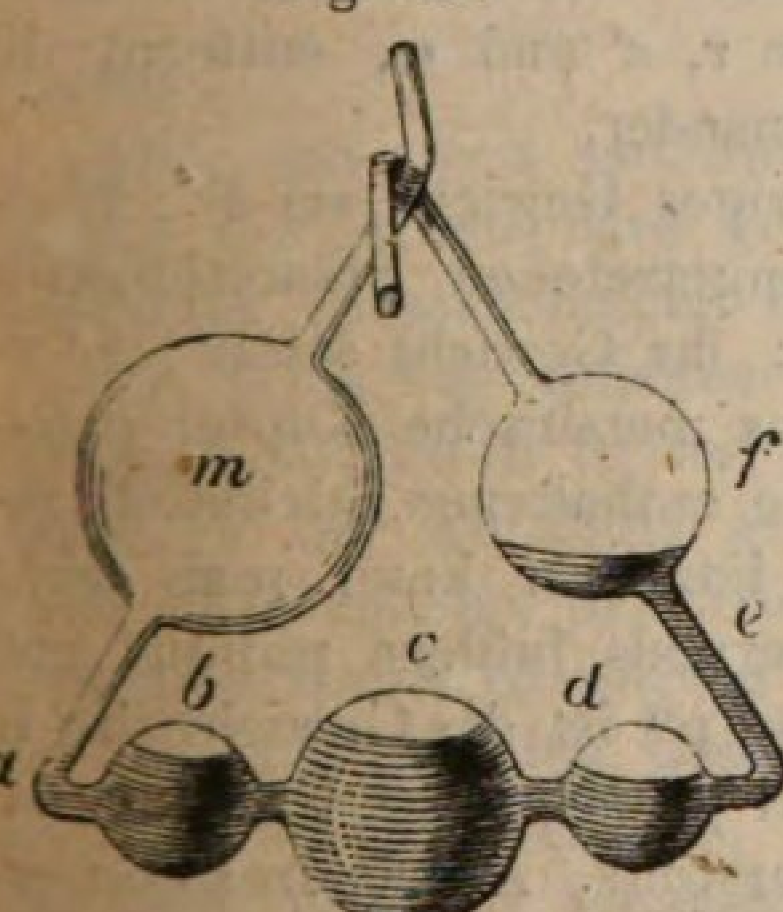


Fig. 31.



dass die drei unteren Kugeln vollständig angefüllt sind. Saugt man hierauf durch die eine Röhre langsam Luft ein, so tritt die äussere Luft durch die andere Röhre ein, geht durch die Kalilauge, indem sie zuerst aus der Kugel *m* in die Kugel *b* und aus dieser in die Kugeln *c* und *d* geht; um endlich in die Kugel *e* zu gelangen, muss sie eine neue Schicht von Kalilauge durchdringen. Das Gas bleibt daher weit länger mit der Kalilauge in Berührung, als wenn es nur eine geradlinige und ununterbrochene Flüssigkeitssäule zu passiren hätte, und befindet sich also unter den günstigsten Umständen für die Absorption der Kohlensäure.

Die Röhre *B* (Fig. 30) ist mit Bimssteinstücken gefüllt, welche mit concentrirter Kalilauge getränkt sind; sie dient dazu, die letzten Spuren von Kohlensäure wegzunehmen, welche etwa durch den Apparat *A* gehen konnten.

Die Röhre *C* endlich ist mit Bimsstein gefüllt, der mit con-

centrirter Schwefelsäure getränkt ist; in ihr wird der Luft sämmtlicher Wasserdampf entzogen.

Nachdem dies vorbereitet worden ist, pumpt man die Röhre *ab* möglichst luftleer, und schliesst die Hähne r und r': die luftleere Röhre wird gewogen, ihr Gewicht sei p; man wägt ferner den Ballon V, nachdem er vorher möglichst luftleer gemacht wurde, sein Gewicht sei P.

Man stellt nun den Apparat zusammen und erhitzt die Röhre *ab* zum Glühen; öffnet man hierauf den Hahn r, so dringt die atmosphärische Luft in die Röhre *ab*, nachdem sie zuvor die Apparate A, B, C passirt hat, worin sie von Kohlensäure und Wasserdampf befreit wurde; diese Luft giebt an das glühende, metallische Kupfer den Sauerstoff ab, und es bleibt nur Stickstoff übrig. Hierauf öffnet man den Hahn u des Ballons und den Hahn r' sehr wenig, so dass das Gas allmälig in den Ballon V eintritt. Der Gang der Operation lässt sich leicht nach den durch den Kaliapparat A hindurchgehenden Gasblasen ermessen, die langsam eine der anderen folgen müssen. Wenn in Folge der, durch den eingetretenen Stickstoff erhöhten Spannung in V die Gasblasen langsamer einander folgen, so öffnet man den Hahn r' mehr, und zuletzt wird er ganz aufgemacht. Sobald keine Gasblasen mehr eintreten, verschliesst man die Hähne r, r' und u, entfernt die Kohlen und nimmt den Apparat auseinander.

Man wägt den Ballon V, sein jetziges Gewicht sei P'; P' — P ist offenbar das Gewicht des eingetretenen Stickstoffgases. Ebenso wird die Röhre *ab* gewogen; ihr Gewicht sei p'; p' — p ist hiernach das Gewicht des an das metallische Kupfer getretenen Sauerstoffs und des in der Röhre enthaltenen Stickstoffs zusammengenommen. Das Gewicht des letzteren kann man leicht ermitteln, indem man die Röhre abermals luftleer pumpt, und hierauf ihr Gewicht p'' bestimmt; p' — p'' ist das Gewicht des in der Röhre enthaltenen Stickstoffs und p'' — p das Gewicht des von dem Kupfer aufgenommenen Sauerstoffs. Als Endresultat erhält man also das Gewicht des Stickstoffs

$$(P' - P) + (p' - p'')$$

und das Gewicht des Sauerstoffs

$$p'' - p,$$

welche zusammen trockene, kohlensäurefreie atmosphärische Luft bilden, deren Gewicht

$$(P' - P) + (p' - p'') + (p'' - p) = (P' - P) + (p' - p)$$

ist.

Mittelst einer einfachen Proportion lassen sich hieraus die Gewichtsmengen Sauerstoff und Stickstoff, welche in 100 Gewichtstheilen atmosphärischer Luft enthalten sind, berechnen, und da man die Dichtigkeiten des Sauerstoff- und Stickstoffgases kennt, so lässt sich auch leicht die Zusammensetzung der Luft in Raumtheilen ableiten.

Wenn wir uns mit der Analyse des Wassers beschäftigen, werden wir eine andere, sehr schnell ausführbare Methode kennen lernen, welche den Namen eudiometrisches Verfahren führt, wobei die Menge des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs durch die Menge des Wasserstoffs bestimmt wird, welche er zu verbrennen vermag.

Durch zahlreiche Analysen der Luft hat man gefunden, dass dieselbe in 100 Raumtheilen aus

Sauerstoff . . .	20,9
Stickstoff . . .	79,1
	100,0

und in 100 Gewichtstheilen aus

Sauerstoff . . .	23,1
Stickstoff . . .	76,9
	100,0

besteht.

Die aus weit entfernten Gegenden und aus verschiedenen Höhen der Atmosphäre gesammelte Luft zeigte eine kaum bemerkliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung.

61. Das Gleichbleiben dieses Verhältnisses zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der atmosphärischen Luft, hat einige Chemiker zu der Annahme geführt, dass die atmosphärische Luft nicht ein Gemenge der beiden sie zusammensetzenden Gase, sondern eine wahre chemische Verbindung derselben sei. Wir wollen die hauptsächlichsten Gründe, welche das Irrige dieser Ansicht nachweisen und darthun, dass Stickstoff- und Sauerstoffgas in der Luft nur mit einander gemengt sind, im Folgenden entwickeln.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass, wenn zwei Gase sich mit einander verbinden, dies nur in einfachen Raumverhältnissen geschieht. Das, der Zusammensetzung der Luft am meisten sich nähernde, einfache Raumverhältniss ist nun:

$\frac{1}{5}$ Sauerstoff . . .	20,00
$\frac{4}{5}$ Stickstoff . . .	80,00
	100,00.

Dieses Verhältniss weicht aber viel zu weit von dem durch die Versuche gefundenen ab, als dass man den Unterschied beider den Fehlern des Versuchs zuschreiben dürfte, um so weniger, als die nach den verschiedensten Methoden angestellten Luftanalysen stets zu demselben Resultat geführt haben.

Bei der Verbindung zweier Gase mit einander wird immer Wärme frei; man hat aber bei der Mischung von Sauerstoffgas mit Stickstoffgas keine Veränderung der Temperatur bemerkt, und wenn die beiden Gase in demselben Verhältniss mit einander vermischt werden, in welchem sie sich in der atmosphärischen Luft finden, so erhält man ein Gemenge, welches in allen Beziehungen mit dem Gas unserer Atmosphäre identisch ist.

Das Verhalten der atmosphärischen Luft gegen Wasser liefert endlich den überzeugendsten Beweis, dass sie ein blosses Gemenge von Sauerstoff- und Stickstoffgas ist. Wasser, welches längere Zeit mit Luft in Berührung gewesen ist, hat eine gewisse Menge davon aufgenommen, welche sich nach einem später (92.) zu beschreibenden Verfahren, davon trennen und aufsammeln lässt. Im Fall die atmosphärische Luft eine Verbindung von Sauerstoff- und Stickstoffgas wäre, müsste das in dem Wasser aufgelöste Gas dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die Luft selbst. Ist die Luft dagegen ein blosses Gemenge beider Gase, so wird die Zusammensetzung des von dem Wasser aufgelösten Gases verschieden sein von der Zusammensetzung der Luft, weil die Löslichkeitsverhältnisse des Sauerstoffs und Stickstoffs in Wasser von einander abweichen; die Analyse des absorbirten Gases hat in der That gelehrt, dass dies der Fall ist; denn die Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur vom Wasser absorbirten Luft ist in Raumtheilen ausgedrückt:

Sauerstoff . . .	34,9
Stickstoff . . .	65,1
	100,0.

Das Wasser absorbirt bei 4^0 $^{22}/_{1000}$ seines Volums an Luft von obiger Zusammensetzung.

62. Die atmosphärische Luft ist fortwährend chemischen Einflüssen unterworfen, welche sämmtlich die Zusammensetzung derselben zu verändern streben; die verschiedenen Wirkungen sind aber entgegengesetzter Art, und da sie gleichzeitig stattfinden, so heben sie einander auf, weshalb die Luft eine merklich unveränderliche Zusammensetzung besitzt. Wir werden diesen Gegenstand wieder berühren (192.), wenn wir in dem Studium dieser Erscheinungen weiter fortgeschritten sind.

Schwefel.

Aequivalent: $S = 16$.

63. Der Schwefel ist in der Natur sehr verbreitet; man findet ihn bald in freiem Zustande, bald in Verbindung mit einer grossen Anzahl von Metallen. Der freie Schwefel kommt zuweilen ganz rein und in sehr regelmässigen Krystallen (rhombischen Octaëdern) vor, gewöhnlich ist er aber mit erdigen Bestandtheilen innig vermischt.

Der Schwefel lässt sich in drei Zuständen erhalten. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist er fest; sein specif. Gewicht beträgt alsdann 2,045; erwärmt man ihn über 111°, so schmilzt er und verwandelt sich in eine klare, bernsteingelbe Flüssigkeit; die noch nicht geschmolzenen Schwefelstücke bleiben dabei auf dem Boden des Gefässes, woraus folgt, dass der Schwefel beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand seinen Raum vergrössert, oder sich ausdehnt. Bei dem Wasser zeigt sich die entgegengesetzte Erscheinung: das Eis ist leichter als Wasser; wenn dieses daher aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, so zieht es sich zusammen. Der Schwefel geht, ohne vorher weich oder teigartig zu werden, plötzlich aus dem festen in den flüssigen Zustand über, und ist hiernach zur Krystallisation mittelst Schmelzung geeignet. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind lange, glänzende Prismen (des monoklinometrischen Krystallsystems), von der Farbe des geschmolzenen Schwefels (specif. Gewicht = 1,96).

Man kann den Schwefel auch bei niedriger Temperatur krystallisiren lassen, wenn man ihn in einer flüchtigen Flüssigkeit auflöst, wozu der Schwefelkohlenstoff am meisten sich eignet. Aus einer Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff verdampft beim Stehen an der Luft die Flüssigkeit rasch; der Schwefel findet bald nicht mehr genug Flüssigkeit, um in Lösung zu bleiben, und scheidet sich dann langsam, inmitten der Flüssigkeit, in regelmässigen Krystallen aus, welche von den, aus dem schmelzenden Schwefel sich abscheidenden Krystallen verschieden sind.

Der auf nassem Wege krystallisirte Schwefel besitzt die nämliche Form, wie der natürlich vorkommende Schwefel. Es sind nämlich rhombische Octaëder, gleich den natürlich vorkommenden Schwefelkrystallen.

Die aus dem geschmolzenen Schwefel beim Erkalten sich

abscheidenden Krystalle sind durchsichtig und etwas elastisch; sie verlieren aber bald diese Eigenschaften und werden undurchsichtig und spröde, und zugleich heller gelb. Die Ursache dieser Veränderung wurde bereits (14.) angeführt.

Der geschmolzene Schwefel ist eine vollkommen klare Flüssigkeit von heller, gelber Farbe; erhitzt man sie stärker, so wird sie immer dunkler und dickflüssiger. Bei 160° fliesst sie nur schwierig und ihre Farbe ist dann in Braun übergegangen; bei 200° ist sie so zähe, dass man das Gefäss mit ihr umdrehen kann, ohne dass etwas ausfliesst, sie ist nun dunkelbraun gefärbt. Steigert man die Temperatur noch mehr, so behält die Flüssigkeit ihre Farbe, wird aber wieder dünnflüssiger, bei 400° fängt sie endlich an zu sieden und lässt sich destilliren. Man nimmt die Destillation in einer mit Vorlage versehenen Retorte vor, in welche letztere man den Schwefel bringt und über Kohlen erhitzt. Anfangs schmilzt der Schwefel, hierauf geht er durch die verschiedenen schon beschriebenen Zustände, und endlich fängt er an zu kochen. Der Dampf geht zuerst in den Hals der Retorte, wo er sich als ein sehr feines Pulver, Schwefelblumen genannt, absetzt. Bei fortgesetzter Destillation erwärmt sich der Hals der Retorte allmälig; seine Temperatur übersteigt bald 111°, den Schmelzpunkt des Schwefels, so dass der Dampf sich nur noch zu einer Flüssigkeit verdichtet. Destillirt man in dieser Weise Schwefel, welcher fremde, nicht flüssige Substanzen enthält, so bleiben dieselben in der Retorte zurück. Der Schwefeldampf ist braungelb gefärbt; seine Dichtigkeit wurde zu 6,654 gefunden.

Im Grossen erhitzt man den Schwefel in gusseisernen Kesseln *G*, Fig. 32, die durch den Canal *D* mit der gemauerten Kammer *A* in Verbindung stehen. Der durch das Feuer zum Kochen erhitzte Schwefel destillirt in die Kammer, woselbst er sich anfangs zu Schwefelblumen verdichtet, die bei länger fortgesetztem Betrieb schmelzen und sich als flüssiger Schwefel auf dem Boden (*S*) ansammeln. Durch Oeffnen des Pfropfs bei *o* wird der flüssige Schwefel abgelassen, und in feuchte hölzerne Formen, die schwach konisch sind (Fig. 33), gegossen, worin er zu Schwefelstangen erstarrt. Der aus *G* destillirte Schwefel wird von Zeit zu Zeit durch frischen Schwefel ersetzt, welcher in *M* geschmolzen wird und beim Oeffnen des Verschlusses bei *b* in den Destillirkessel fliesst.

Schmilzt man Schwefel in einem Tiegel, erwärmt ihn darin über 200° und giesst ihn hierauf in einem feinen Strahl in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schüssel, so erhält man eine gelbe,

weiche und elastische Masse, welche einige Zeit hindurch den Zustand der Weichheit beibehält, bald aber härter wird und

Fig. 32.

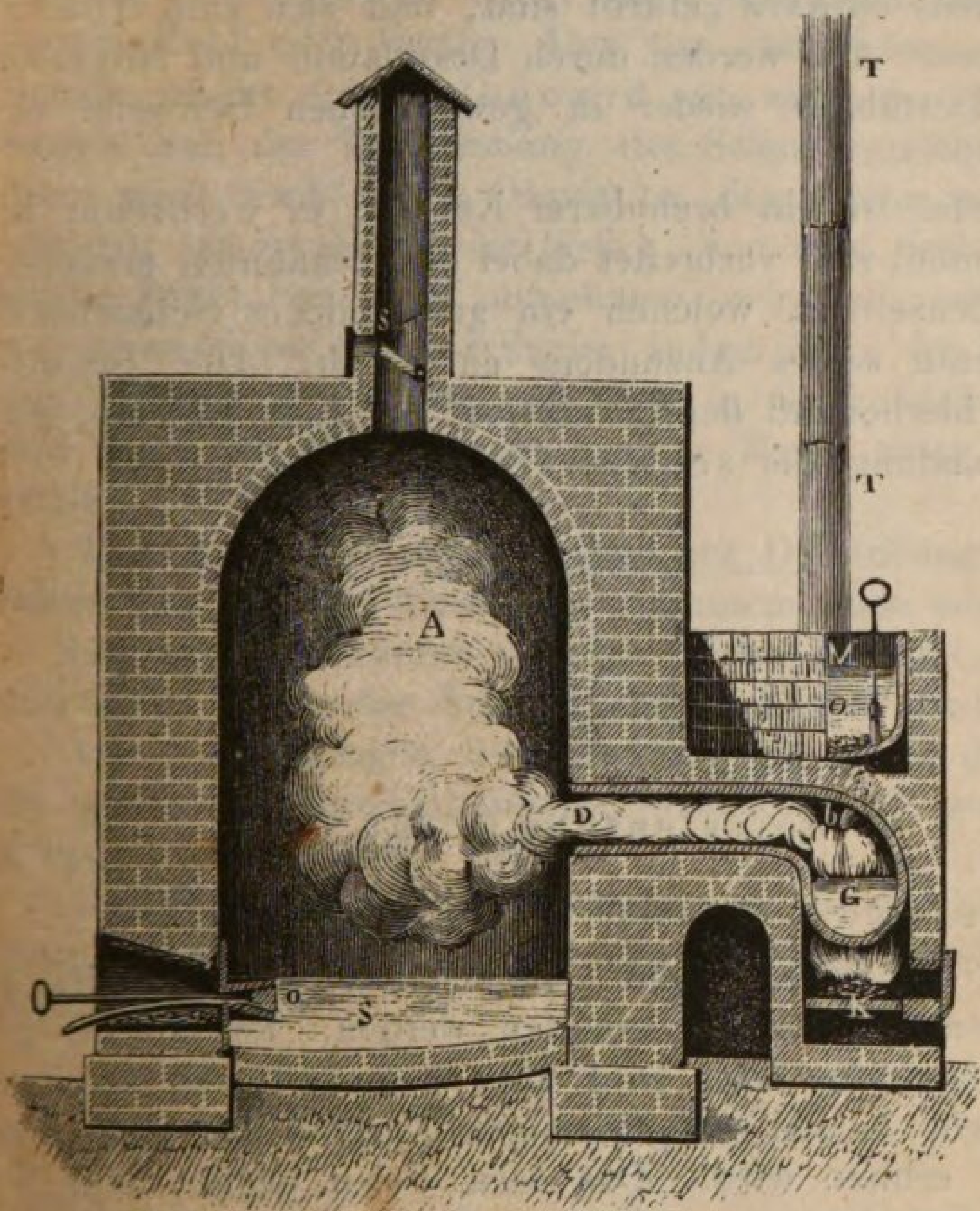
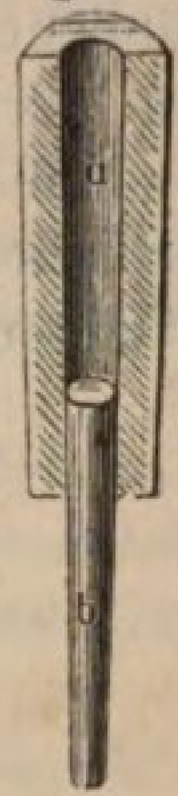


Fig. 33.



nach einigen Tagen sich wieder in Schwefel von gewöhnlicher Härte verwandelt. Der weiche Schwefel erlangt dagegen in wenigen Augenblicken die ursprüngliche Härte, wenn man ihn bis gegen 100° erwärmt; die Umwandlung findet dann plötzlich und unter Freiwerden von Wärme statt, so dass der auf 100° erwärmte weiche Schwefel plötzlich sich auf 111° erhitzt.

Der gewöhnliche Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl in bedeutender Menge auf; Alkohol und Aether nehmen nur geringe Mengen davon auf. Hundert Theile Schwefelkohlenstoff lösen beim Kochen 73 Theile Schwefel, während 100 Theile Alkohol nur 0,5 Theile Schwefel aufnehmen.

Der nach starkem Erhitzen rasch abgekühlte Schwefel ist gelb gefärbt, und auch nachdem er hart und fest geworden ist, in Schwefelkohlenstoff unlöslich; in den käuflichen Schwefelblumen

ist eine ansehnliche Menge dieser Modification des Schwefels enthalten. Durch wiederholtes Umschmelzen, starkes Erhitzen und schnelles Erkalten erhält man noch andere Modificationen, die theils roth, theils schwarz gefärbt sind, und sich zum Theil in Kohlenstoff lösen. Alle werden durch Destillation und langsames Erkalten des Destillates wieder in gewöhnlichen Schwefel verwandelt.

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper; er verbrennt mit bläulicher Flamme, und verbreitet dabei den bekannten erstickenden Geruch, denselben, welchen ein gewöhnliches Schwefelholz in dem Momente seines Anzündens entwickelt. Der Schwefel verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff der Luft zu einer gasförmigen Verbindung, der schwefeligen Säure.

Selen.

Aequivalent: Se = 39,3.

64. Auch das Selen*) kann, ähnlich wie der Schwefel, in drei verschiedenen Zuständen erhalten werden. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, wird aber beim Erhitzen auf 200° flüssig und geht in den dampfförmigen Zustand über, wenn es etwa auf 700° erhitzt wird. Das feste Selen besitzt eine tief braune Farbe und einen muschligen und glasartigen Bruch. An den dünnen Bruchrändern ist es durchsichtig und erscheint dann in durchfallendem Licht roth gefärbt. Dieselbe Farbe zeigt das Selen in sehr feinzertheiltem Zustande, oder wenn man einen Tropfen davon zwischen zwei Glasplatten presst.

Das Selen geht nicht plötzlich aus dem flüssigen in den festen Zustand über, wie der Schwefel, sondern es wird, bevor es erstarrt, erst weich und zähe, und lässt sich dann in feine Fäden ausziehen; es gelingt daher nur schwierig, das Selen durch Schmelzen und durch Erstarrenlassen in Krystallen zu erhalten. Das specif. Gewicht des Selens wechselt je nach seinem Molecularzustand; das glasartige zeigt ein specif. Gewicht von 4,23, das körnige, sehr langsam erkaltete 4,80.

*) Das Selen wurde 1817 von Berzelius entdeckt.

Das geschmelzene Selen ist tief braun, sein Dampf intensiv gelb gefärbt.

Das Selen ist verbrennlich; es verbrennt mit bläulicher Flamme und verbreitet dabei einen stinkenden Geruch nach faulendem Kohl oder Rettig. Der für das Selen charakteristische Geruch gehört dem Selenoxyd an, welches neben seleniger Säure bei der Verbrennung des Selens entsteht. Die selenige Säure wird auch durch Oxydation des Selens mit Salpetersäure erhalten; sie ist in Wasser löslich, und wird darin durch Körper, welche leicht Sauerstoff aufnehmen, zersetzt; so wird sie z. B. von schwefeliger Säure reducirt; indem diese der selenigen Säure den Sauerstoff entzieht und sich in Schwefelsäure verwandelt, wird das Selen frei gemacht und in Form eines rothen Pulvers gefällt.

Man wendet dieses Verhalten zur Darstellung des Selens an, indem man durch Auflösen von unreinem Selen oder Selenmetallen in Salpetersäure zuerst selenige Säure darstellt, woraus durch schwefelige Säure das Selen niedergeschlagen wird.

Die Verbindungen des Schwefels zeigen mit denen des Selens die grösste Uebereinstimmung, weshalb man gewöhnlich beide Körper neben einander stellt.

Das Selen kommt in der Natur nur selten, hauptsächlich als Selenblei vor. Sehr kleine Mengen von Selen finden sich in vielen Schwefelkiesen.

Tellur.

Aequivalent: Te = 64,5.

65. Das Tellur *) ist ein sehr seltener Körper; es findet sich in der Natur zuweilen im freien Zustand, häufiger aber in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Gold, Silber, Wismuth und Blei. Das Tellur zeigt die physikalischen Eigenschaften eines Metalles, und gleicht im Aussehen dem Antimon; hinsichtlich

*) Das Tellur wurde in den Golderzen Siebenbürgens von Müller von Reichenstein 1782 entdeckt; die Kenntniss seiner hauptsächlichsten Eigenschaften verdankt man aber Klaproth.

der Eigenschaften seiner Verbindungen steht es dagegen dem Schwefel und Selen nahe.

Das Tellur ist silberweiss und von lebhaftem Metallglanz; sein specif. Gewicht beträgt 6,183. Es schmilzt in dunkler Rothglühhitze und nimmt bei allmäligem Erkalten eine krystallinische Structur an, bei welcher man, besonders gut am Bruch, grosse, glänzende Blättchen unterscheiden kann. Das Tellur lässt sich in den gasförmigen Zustand überführen, bedarf aber hierzu einer sehr bedeutenden Hitze. Es lässt sich daher destilliren, aber dies kann nicht durch blosses Erhitzen in irdenen oder Porcellan-Retorten, selbst nicht im Kohlenfeuer geschehen.

Die Destillation schwer flüchtiger Substanzen wird sehr erleichtert, wenn man dieselben in einem Gasstrom erhitzt, welcher auf sie keine chemische Einwirkung ausübt. Alle flüchtige Substanzen entwickeln schon in Temperaturen, welche weit unter ihrem Siedepunkt liegen, merkliche Mengen von Dampf. So giebt das Wasser, das unter gewöhnlichem Druck erst bei 100° siedet, schon bei der gewöhnlichen Temperatur ansehnliche Mengen von Dampf; das Gewicht dieses Dampfes kann in einem geschlossenen Raum ein, von der Temperatur abhängiges, Maximum nicht überschreiten, aber es ist leicht einzusehen, dass, wenn man die Dämpfe, in dem Maasse als sie sich bilden, wegnimmt, dieses Maximum nicht eintreten kann, und hierdurch eine fortwährende Entwickelung von Dämpfen möglich wird, bis der Körper vollständig verflüchtigt ist.

Man bringt das Tellur, wenn man es destilliren will, in ein Schiffchen von Platin, das man in einem Porcellanrohr in einem langen Ofen erhitzt. Durch das eine Ende des Porcellanrohrs lässt man einen Strom von trocknem Wasserstoffgas eintreten, an das andere, etwas weiter aus dem Ofen hervorragende Ende der Röhre befestigt man eine Gasleitungsröhre, welche das Gas ableitet. Zuerst lässt man das Gas eine Zeit lang durch die Röhre streichen, bis die atmosphärische Luft verdrängt ist, und erhitzt hierauf das Porcellanrohr möglichst stark, während der Gasstrom unterhalten wird. Das sublimirende Tellur verdichtet sich dann wieder in dem vorderen, kälteren Theil der Röhre.

Erhitzt man das Tellur in Berührung mit Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit bläulicher Flamme, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, schwer zu beschreibenden Geruchs zu telluriger Säure.

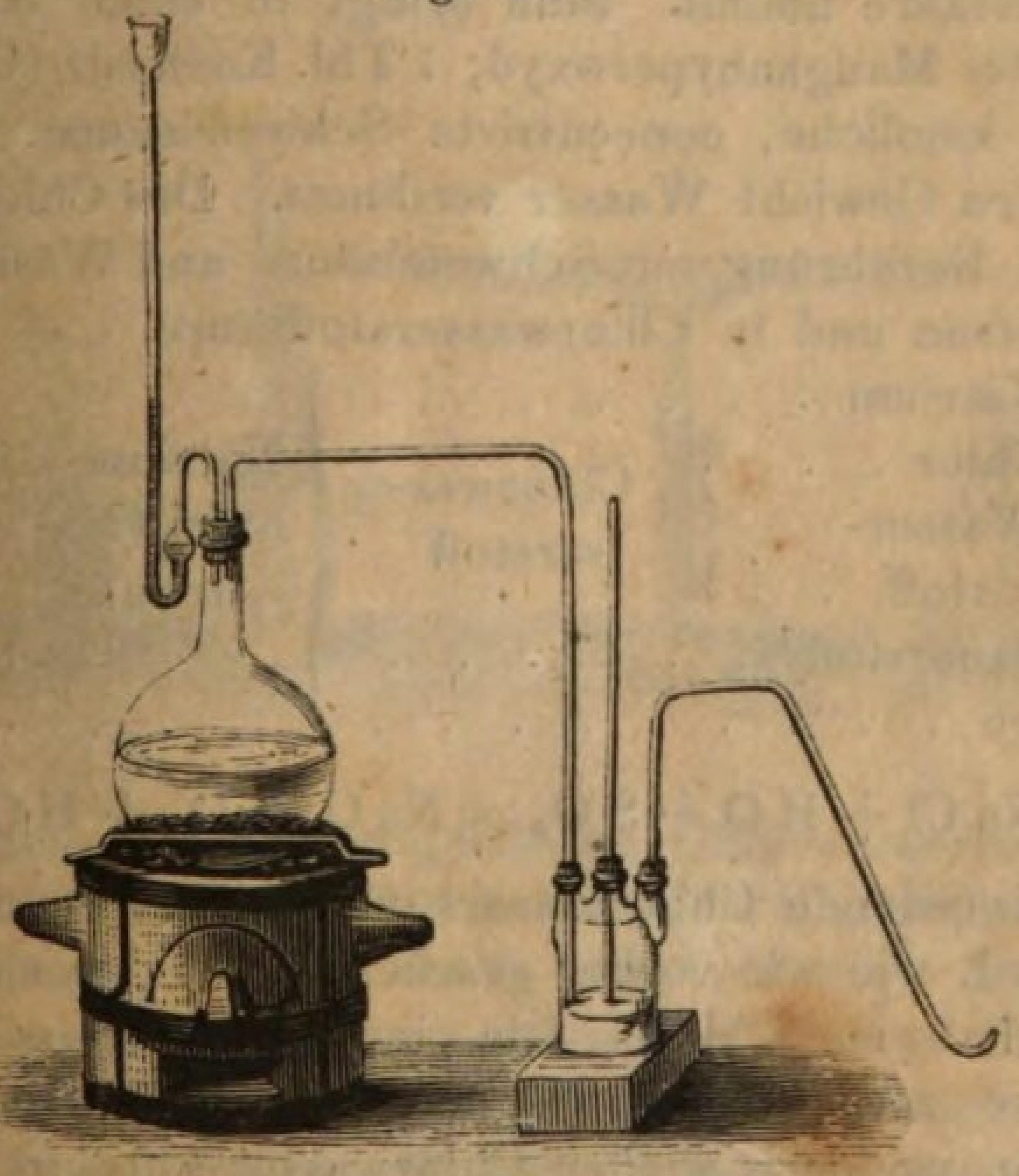
Chlor.

Aequivalent: Cl = 35,5.

66. Das Chlor *) ist ein gasförmiger Stoff, welcher sich von allen vorhergehenden Gasen leicht unterscheiden lässt. Alle diese Gase waren nämlich farblos, während das Chlor grünlichgelb gefärbt ist, eine Eigenschaft, welcher es seinen Namen verdankt (abgeleitet von χλωρός, grünlichgelb). Drückt man das Chlorgas auf $1/_5$ des Raumes zusammen, den es bei gewöhnlichem Druck einnimmt, so verwandelt es sich in eine gelbe Flüssigkeit, von 1,33 specif. Gewicht. Es konnte durch keinen erreichbaren Kältegrad in fester Form erhalten werden. Die Dichtigkeit des gasförmigen Chlors ist 2,44; es ist also fast $2^1/_2$mal schwerer als atmosphärische Luft.

67. Man stellt das Chlorgas durch Behandlung von Manganhyperoxyd (Braunstein) mit Chlorwasserstoffsäure dar. Am einfachsten bringt man gepulverten Braunstein in einen Glaskolben (Fig. 34) und giesst Chlorwasserstoffsäure darauf; eine an-

Fig. 34.



*) Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt.

gebrachte Gasleitungsröhre führt das Gas unter eine in der Wasserwanne mit Wasser gefüllte Glocke. Es tritt hierbei der im Manganhyperoxyd enthaltene Sauerstoff an den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure; die eine Hälfte des freiwerdenden Chlors vereinigt sich mit dem Mangan, die andere Hälfte entweicht in Gasform.

Manganhyperoxyd	Mangan		Chlormangan
	Sauerstoff .	Wasser	
Chlorwasserstoffsäure	Wasserstoff .		
	Chlor . . .	Chlor .	
		Chlor . . .	entweicht

$$MnO_2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Man erwärmt den auf einem Sandbad stehenden Kolben gelinde über Kohlenfeuer, wodurch die Einwirkung unterstützt wird. Da das Chlorgas etwas Chlorwasserstoffsäure mitnehmen kann, so lässt man es, ehe man es aufsammelt, durch eine etwas Wasser enthaltende dreihalsige Flasche gehen, worin diese Säure vollständig zurückgehalten wird. Die Flasche führt den Namen: Waschflasche.

Man erhält eine geregeltere Entwickelung von Chlorgas, wenn man statt der Chlorwasserstoffsäure ein Gemenge von Kochsalz und Schwefelsäure nimmt. Man bringt in einen Kolben 1 Thl. feingepulvertes Manganhyperoxyd, 1 Thl. Kochsalz (Chlornatrium) und 2 Thle. käufliche, concentrirte Schwefelsäure, die man mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt. Das Chlornatrium zersetzt sich in Berührung mit Schwefelsäure und Wasser in schwefelsaures Natron und in Chlorwasserstoffsäure.

Chlornatrium	Natrium		Natriumoxyd (Natron)	schwefelsaures Natron.
	Chlor . .	Chlorwasserstoff		
Wasser	Wasserstoff . .			
	Sauerstoff			
Schwefelsäure				

$$NaCl + HO + SO_3 = NaO . SO_3 + HCl.$$

Die freiwerdende Chlorwasserstoffsäure wirkt auf das Manganhyperoxyd, wie wir vorher gesehen haben; es entsteht Chlormangan und freies Chlor. Die im Ueberschuss vorhandene Schwefelsäure zersetzt endlich noch das Chlormangan, wie das Chlornatrium, wodurch wieder Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird, so dass die Endproducte der Zersetzung schwefelsaures Natron und schwefelsaures Man-

ganoxydul sind, welche in dem Kolben bleiben, und alles Chlor des Chlornatriums entweicht in Gasform.

Die Endzersetzung lässt sich daher durch die Gleichung:

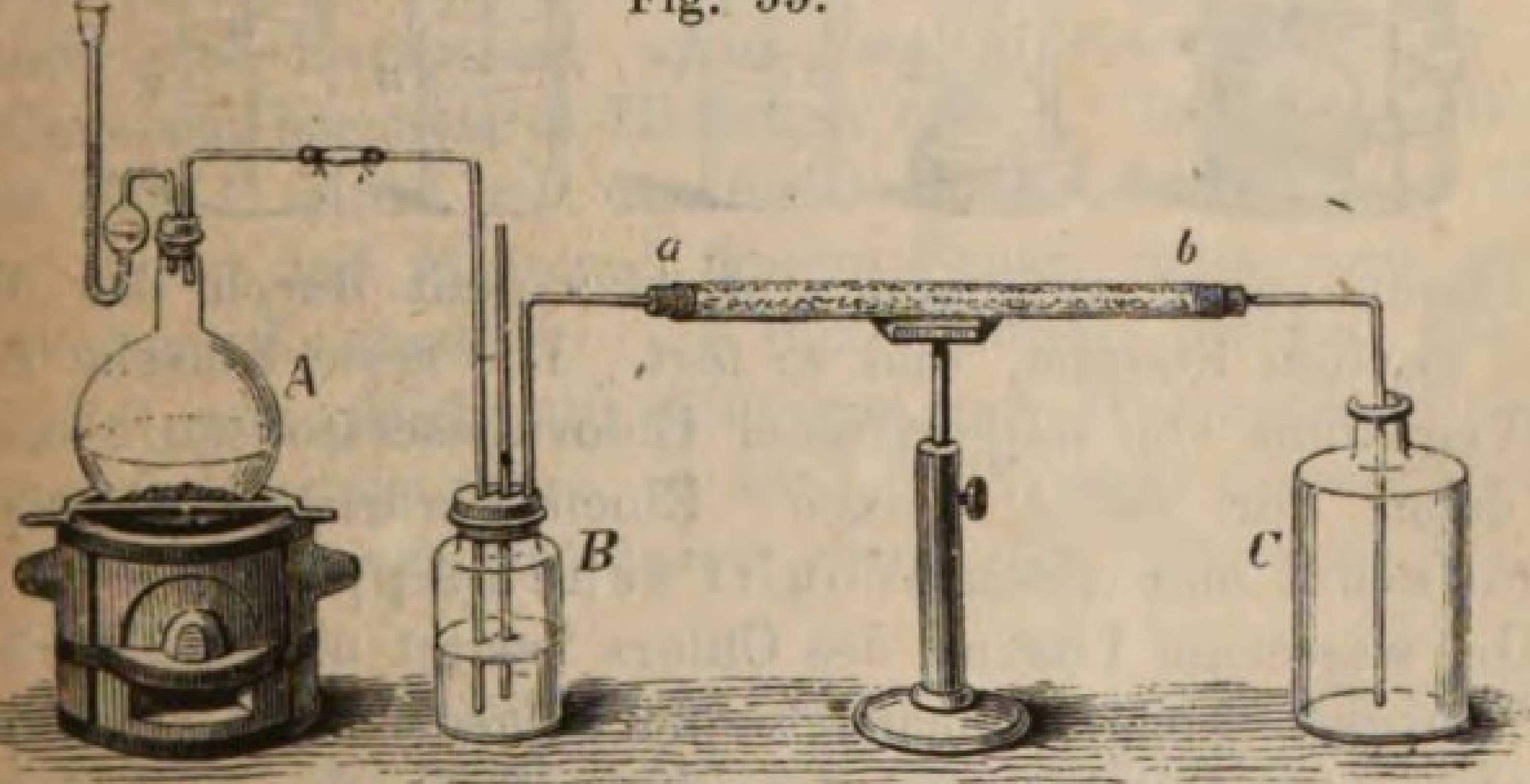
$$NaCl + MnO_2 + 2\,SO_3 = NaO\,.\,SO_3 + MnO\,.\,SO_3 + Cl$$

darstellen.

Das Chlor ist in Wasser leichter löslich, als die bis jetzt betrachteten einfachen Gase; 1 Raumtheil Wasser löst bei 12° 2,5 Raumtheile Chlor auf, bei 40° aber nur 1,36 Raumtheile. Diese grosse Löslichkeit des Chlors verhindert die Aufbewahrung dieses Gases über Wasser und macht selbst die Aufsammlung desselben etwas schwierig. Wenn man indessen schnell verfährt und die Gasleitungsröhre bis in den oberen Theil der Glocke treten lässt, so gelangt man leicht zum Ziel, weil in diesem Falle das Gas nicht länger in Form von Blasen durch die Flüssigkeit gehen muss, und daher der auflösenden Einwirkung weniger ausgesetzt ist. Ueber Quecksilber kann man Chlor nicht aufsammeln, weil es sich, selbst bei der gewöhnlichen Temperatur, sogleich mit diesem Metall verbindet.

Will man Chlorgas in trocknem Zustande aufsammeln, so verfährt man in folgender Weise: Nachdem man das Gas zuerst durch eine Waschflasche *B* (Fig. 35) geleitet hat, welche etwas

Fig. 35.

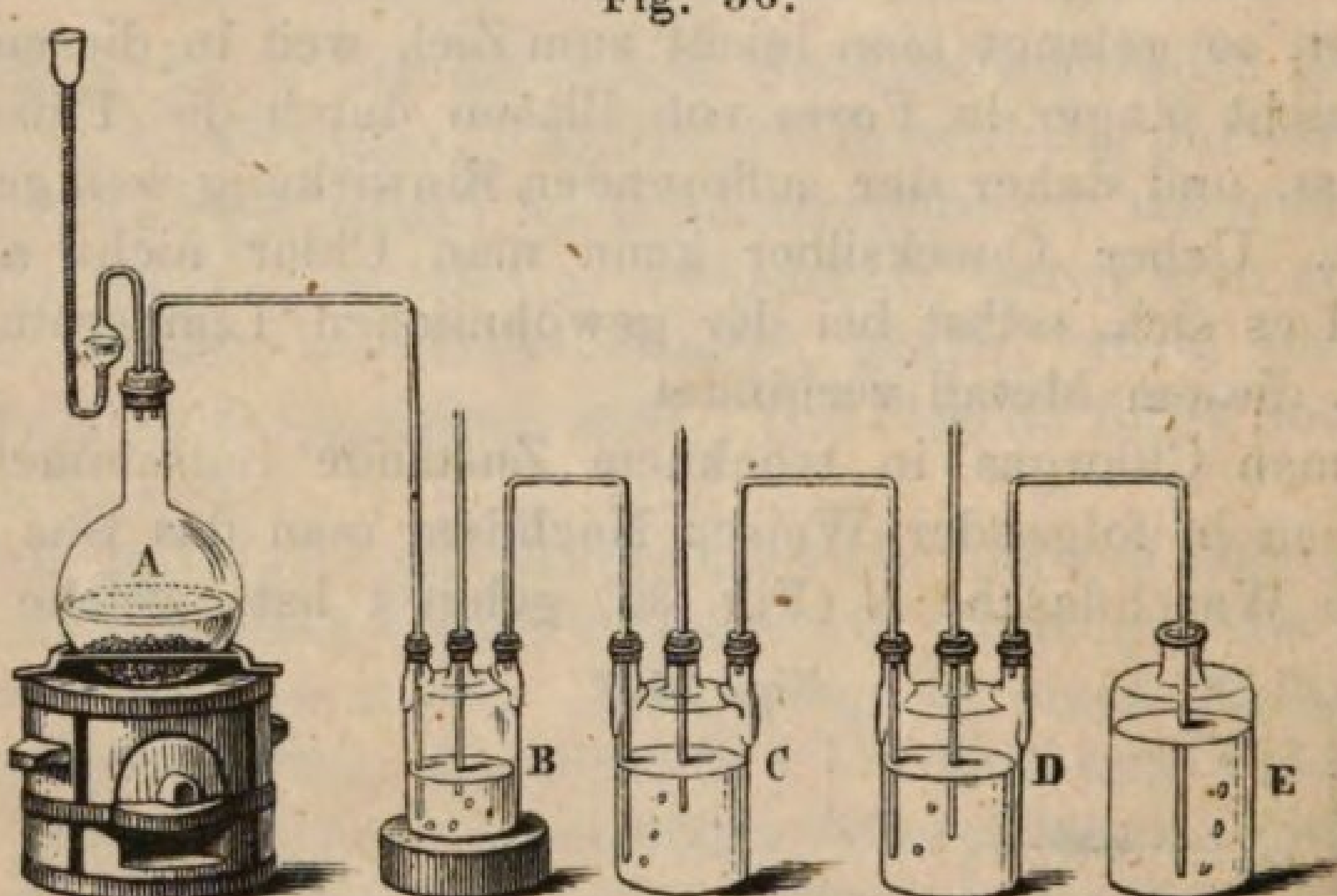


Wasser enthält, um die mitgerissene Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten, lässt man es durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre *ab* gehen, oder auch durch eine U-förmige Röhre, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthält. Diese, das Wasser sehr begierig aufnehmenden Substanzen trocknen das Gas, welches sich hierauf mittelst einer bis auf den Boden reichenden Glasröhre in das gut ausgetrocknete, mit einer engen Mündung versehene Glasgefäss *C* begiebt. In Folge sei-

ner grossen Dichtigkeit sammelt sich das Chlor in dem unteren Theil des Gefässes an, und verdrängt allmälig die atmosphärische Luft aus demselben. Nach einiger Zeit kann man annehmen, das die Flasche ganz mit Chlorgas gefüllt ist; man zieht dann die Röhre langsam heraus und verschliesst die Flasche mit einem gut eingeschliffenen Glaspfropfen.

68. Die Auflösung von Chlor in Wasser, das Chlorwasser, findet sowohl im Laboratorium als in den Gewerben häufige Anwendung; man stellt es dar, indem man Chlorgas durch eine Reihe von dreihalsigen Flaschen leitet (Fig. 36), die zu $^3/_4$ mit Wasser angefüllt sind. Das von der Flüssigkeit in der er-

Fig. 36.



sten Flasche nicht aufgenommene Gas geht durch das Wasser in der zweiten Flasche, und so fort. Die erste Flasche *B* dient zur Wegnahme von mitgerissener Chlorwasserstoffsäure und enthält daher nur wenig Wasser. Einen derartigen Absorptionsapparat nennt man einen Woulff'schen Apparat.

Die wässerige Lösung des Chlors besitzt dieselbe Farbe, wie das Chlorgas. Umgiebt man eine der Flaschen des vorhergehenden Apparates mit Eis, so scheidet sich im Inneren derselben bald eine flockige krystallinische Substanz ab, welche noch intensiver grüngelb gefärbt ist, als die umgebende Flüssigkeit. Dieser feste Körper ist eine Verbindung von Chlor mit Wasser, ein Chlorhydrat, welches 28 Proc. Chlor und 72 Proc. Wasser enthält ($Cl + 10 HO$). Bei sehr niedriger Temperatur, z. B. in der Winterkälte, kann man diese Krystalle aus der Flüssigkeit nehmen; indem man diese durch einen Trichter giesst, bleiben die Krystalle darauf; man lässt die Flüssigkeit gut abtropfen, presst die Krystalle rasch zwischen doppelt gelegtem Fliesspapier,

das vorher erkältet wurde, und bringt sie hierauf in eine gebogene Röhre *abc* (Fig. 37), welche bei *a* verschlossen ist. Der Theil der Röhre *ab*, welcher das Chlorhydrat enthält, wird durch Umgebung mit Eis kalt gehalten und das andere Ende *c* vor der Lampe zugeschmolzen.

Fig. 37.



Das Chlorhydrat zersetzt sich an der Luft, wenn es wenige Grade über Null erwärmt wird; in zugeschmolzenen Glasröhren hält es sich aber selbst noch über 15° unverändert. Erhitzt man jedoch den Theil der Röhre *a*, welcher das Chlorhydrat enthält, indem man ihn in Wasser von 35° taucht, so sieht man den krystallinischen Körper in zwei übereinander geschichtete Flüssigkeiten sich verwandeln. Die untere Schicht, welche tief gelb gefärbt erscheint, ist flüssiges Chlor, die obere, weit weniger gefärbte, ist eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser. Erkältet man den Theil *bc* der Röhre mit Eis, so fängt das in *ab* enthaltene flüssige Chlor zu sieden an, und verdichtet sich wie der in dem kälteren Theil *bc*; auf diese Weise hat man es von der wässerigen Auflösung getrennt.

69. Das Chlor ist mit einer starken Verwandtschaftskraft begabt; es vereinigt sich direct mit Wasserstoffgas, und es entsteht immer eine Explosion, wenn man in eine Mischung der beiden Gase ein brennendes Hölzchen bringt. In gleicher Weise verbindet es sich direct mit den meisten Metallen. Einige Körper, wie Arsen und Antimon, fangen Feuer, wenn man sie in feingepulvertem Zustande in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wirft. Leitet man gleichzeitig Chlorgas und Wasserdampf durch eine glühende Porcellanröhre, so wird das Wasser zersetzt: unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure wird der Sauerstoff frei gemacht.

Die wässerige Auflösung von Chlor wirkt häufig als kräftiges Oxydationsmittel; so wird hierdurch die schwefelige Säure sogleich in Schwefelsäure übergeführt; hierbei wird das Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich mit Chlor vereinigt, und der freiwerdende Sauerstoff wirft sich auf die schwefelige Säure:

$$SO_2 + Cl + HO = HCl + SO_3.$$

Das Chlorwasser lässt sich in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln ohne Veränderung aufbewahren; unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zersetzt hingegen das Chlor das Wasser, und es entsteht Chlorwasserstoffsäure und unterchlorige Säure:

$$2\,Cl + HO = ClO + HCl.$$

Die unterchlorige Säure ClO zerfällt indessen selbst wieder in Chlor und Sauerstoff, welch letzterer gasförmig entweicht.

70. Das Chlor wird in den Gewerben zum Bleichen der Baumwolle und der Leinwand, oder überhaupt zur Zerstörung von Pflanzenfarben angewendet. Die gefärbten Pflanzenstoffe, sowie auch die anderen Substanzen organischen Ursprungs sind Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und enthalten manchmal ausserdem noch Stickstoff. Das Chlor wirkt nun auf eine grosse Anzahl dieser Stoffe sehr kräftig ein; es zersetzt sie, indem es ihnen Wasserstoff entzieht, mit welchem es Chlorwasserstoff bildet; in Folge dieser Zersetzung tritt Entfärbung des organischen Stoffes ein. Von einer ähnlichen Ursache rührt die Entfärbung der gewöhnlichen Schreibtinte durch Chlor her, weil der färbende Stoff eine Verbindung von Eisenoxyd mit einem organischen Körper, Gerbstoff genannt, ist. Soll die Schrift vollständig verschwinden, so muss man, nach Entfernung der Schriftzüge durch Eintauchen in Chlorwasser, wiederholt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure abwaschen, welche das zurückgebliebene Eisenoxyd vollständig auflöst. Wenn man diese Vorsicht nicht gebraucht, so kommen die Schriftzüge nach dem Befeuchten der Stelle mit einer Auflösung von Blutlaugensalz wieder zum Vorschein, weil dieses mit dem Eisenoxyd eine blaue Verbindung bildet. Auf Tusche, sowie auf Druckerschwärze wirkt das Chlor nicht ein, weil in diesen der färbende Stoff sehr fein zertheilte Kohle ist, die sich direct mit dem Chlor nicht verbindet.

Das Chlor wird ausserdem zur Zerstörung der stinkenden Ausdünstungen verwendet, welche organische Stoffe bei ihrer Zersetzung entwickeln. Diese Miasmen rühren von der Gegenwart organischer Stoffe her, welche sich indessen in so kleiner Menge in der Luft finden, dass die chemische Analyse sie bis jetzt nicht nachweisen konnte. Das Chlor zerstört diese Substanzen, indem es ihnen Wasserstoff entzieht.

Auf den thierischen Organismus wirkt das Chlor giftig. Athmet man es in kleiner Menge ein, so bewirkt es Husten; bei längerer Einwirkung kann es die schlimmsten Zufälle, Blutspeien u. s. w. herbeiführen.

Brom.

Aequivalent: Br = 78,3.

71. Das Brom *) ist bei gewöhnlicher Temperatur eine tief rothbraune Flüssigkeit, welche in dicken Schichten fast schwarz, in dünnen Schichten bei durchfallendem Lichte röthlich gelb gefärbt erscheint. Bei — 7°,3 wird es fest und bildet eine blättrig krystallinische Masse von grauer Farbe. Es siedet bei 36°, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ist die Spannung seines Dampfes beträchtlich. Ein Tropfen von Brom, den man in eine Flasche giesst, verflüchtigt sich schnell darin und füllt die Flasche mit rothbraunen Dämpfen an.

Das specif. Gewicht des flüssigen Broms beträgt 2,97; seine Dampfdichte ist 5,39.

Das Brom besitzt einen eigenthümlichen, sehr unangenehmen Geruch, von dem es seinen Namen hat (von *βρῶμος*, Gestank). Aehnlich wie das Chlor wirkt es auf den Thierkörper giftig und greift die Athmungswerkzeuge heftig an.

In allen seinen Verbindungen zeigt das Brom die grösste Uebereinstimmung mit dem Chlor, aber eine geringere Verwandtschaft als letzteres; das Chlor treibt das Brom aus seinen Verbindungen aus. Wie das Chlor, zerstört auch das Brom die organischen Farbstoffe.

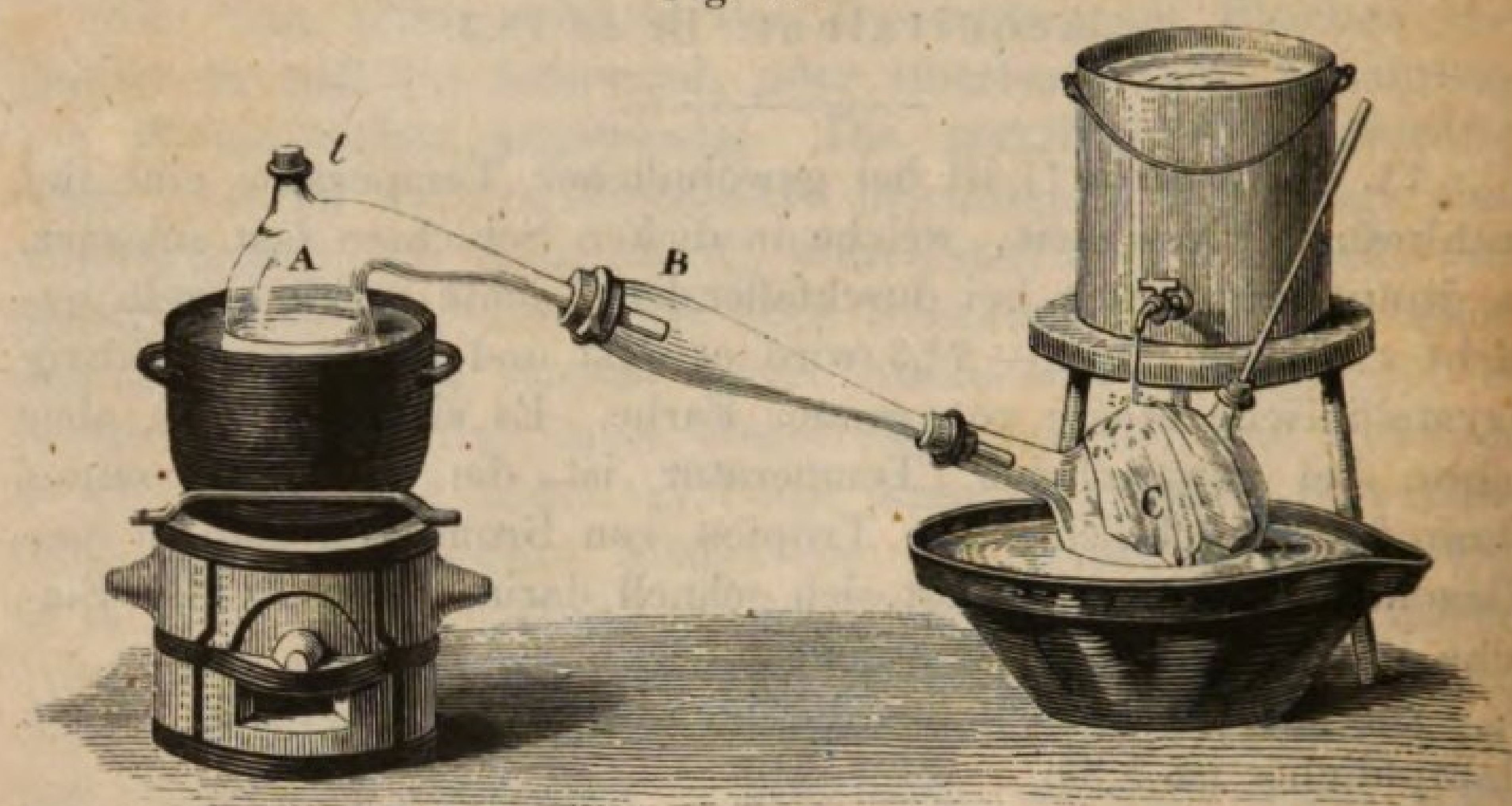
Kommt das Brom, bei einer Temperatur von 0° mit Wasser in Berührung, so vereinigt es sich mit einem Theil des Wassers zu einer krystallinischen, rothbraun gefärbten Verbindung; das Bromhydrat ist beständiger als das Chlorhydrat, und zerfällt erst bei 15° bis 20° in Brom und Wasser.

Man kann das Brom aus dem Bromnatrium auf dieselbe Weise darstellen, wie das Chlor aus dem Chlornatrium. Man erhitzt zu diesem Zwecke ein Gemenge von Bromnatrium mit Braunstein und Schwefelsäure, welche vorher mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt wurde, in einer tubulirten Retorte *A* (Fig. 38 a. f. S.), indem man die Mischung mittelst eines Trichters durch den Tubulus *t* einbringt. Der Retortenhals geht durch einen Kork in einen gläsernen Vorstoss *B*, welcher mit der Vorlage *C* in

*) Das Brom wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen der Salinen des mittelländischen Meeres entdeckt.

Verbindung steht; letztere wird durch auffliessendes kaltes Wasser oder besser durch Umgeben mit Eis kalt gehalten. Die Re-

Fig. 38.



torte wird im Wasserbad erwärmt, indem man sie in einen kleinen mit Wasser gefüllten und über Kohlen erhitzten Kessel stellt. Die Zersetzung ist übrigens genau dieselbe wie beim Chlor; es entsteht schwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul, welche in der Retorte bleiben, während das Brom sich verflüchtigt und in der Vorlage wieder verdichtet. Das Brom ist bis jetzt noch zu theuer, als dass man von ihm in den Gewerben eine irgend bedeutende Anwendung hätte machen können.

Das Brom ist ein selten vorkommender Stoff, der in Verbindung mit Metallen in geringer Menge im Meerwasser, und einigen Heilquellen (Kreuznach) vorkommt. Auch im Meere lebende Pflanzen und Thiere enthalten Brom. In Verbindung mit Silber findet sich Brom in Mexico und Chili.

Jod.

Aequivalent: J = 126,3.

72. Das Jod *) ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper, welcher gewöhnlich in dunkelgrauen, in hohem Grade

*) Das Jod wurde 1812 von Courtois entdeckt; Gay-Lussac untersuchte es genauer.

metallisch glänzenden Blättchen vorkommt. Es schmilzt bei 107° zu einer braunen, fast schwarzen Flüssigkeit; bei etwa 180° siedet es und verwandelt sich in einen tief violett gefärbten Dampf. Das Jod giebt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr merkliche Mengen von Dampf, noch reichlicher werden diese bei 50 – 60° entbunden und zeigen dann eine schön purpur-violette Farbe. Von der Farbe dieser Dämpfe wurde der Name des Jods abgeleitet (von ἰώδης, violett). Der Joddampf besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der dem des Chlors etwas ähnlich ist.

Das Jod krystallisirt leicht in rhombischen Pyramiden; häufig findet man auf der Wand der Flaschen, in welchen das Jod aufbewahrt wird, vollkommen regelmässige Jodkrystalle, welche sich durch Sublimation gebildet haben. Auch auf nassem Wege krystallisirt das Jod leicht; bei der Beschreibung der Jodwasserstoffsäure werden wir dies näher kennen lernen. Das Wasser löst nur sehr wenig Jod auf, etwa $^1/_{7000}$, und färbt sich dadurch gelblich. Enthält das Wasser aber gewisse Körper, namentlich Jodmetalle oder Jodwasserstoffsäure gelöst, so nimmt es bedeutende Mengen von Jod auf und färbt sich dann tief braun.

Das specif. Gewicht des festen Jods ist 4,95, das des Joddampfes 8,716.

In seinen Verbindungen zeigt das Jod grosse Aehnlichkeit mit Chlor und Brom, doch ist seine Affinität zu Wasserstoff und den Metallen schwächer; dagegen zeigt es grössere Affinität zu Sauerstoff, als Chlor oder Brom. Die Mehrzahl der organischen Verbindungen wird von ihm nicht mehr zerstört, und die Farbstoffe widerstehen im Allgemeinen der Einwirkung einer Jodlösung. Das Jod verbindet sich mit mehreren organischen Substanzen und ertheilt ihnen hierdurch eigenthümliche Farben. Auf der Haut erzeugt es einen bald wieder verschwindenden braunen Fleck.

Die auffallendste Farbenerscheinung, welche das Jod bewirkt, ist die mit Stärkmehl; man bedarf nur einer sehr geringen Menge von Jod, um eine ansehnliche Menge von Stärkmehl intensiv blau zu färben. Diese Eigenschaft wird in den Laboratorien zur Nachweisung des Jods in den Flüssigkeiten, in welchen man geringe Mengen davon vermuthet, angewendet, und man kann dasselbe damit noch in einer Lösung, welche ein Milliontel Jod enthält, auffinden. Man versetzt die auf Jod zu prüfende Flüssigkeit mit Stärkekleister, wobei die blaue Färbung unmittelbar sich zeigt, wenn das Jod sich in freiem Zustande vorfindet. Ist es aber in Verbindung mit Metallen enthalten, so muss man es erst durch

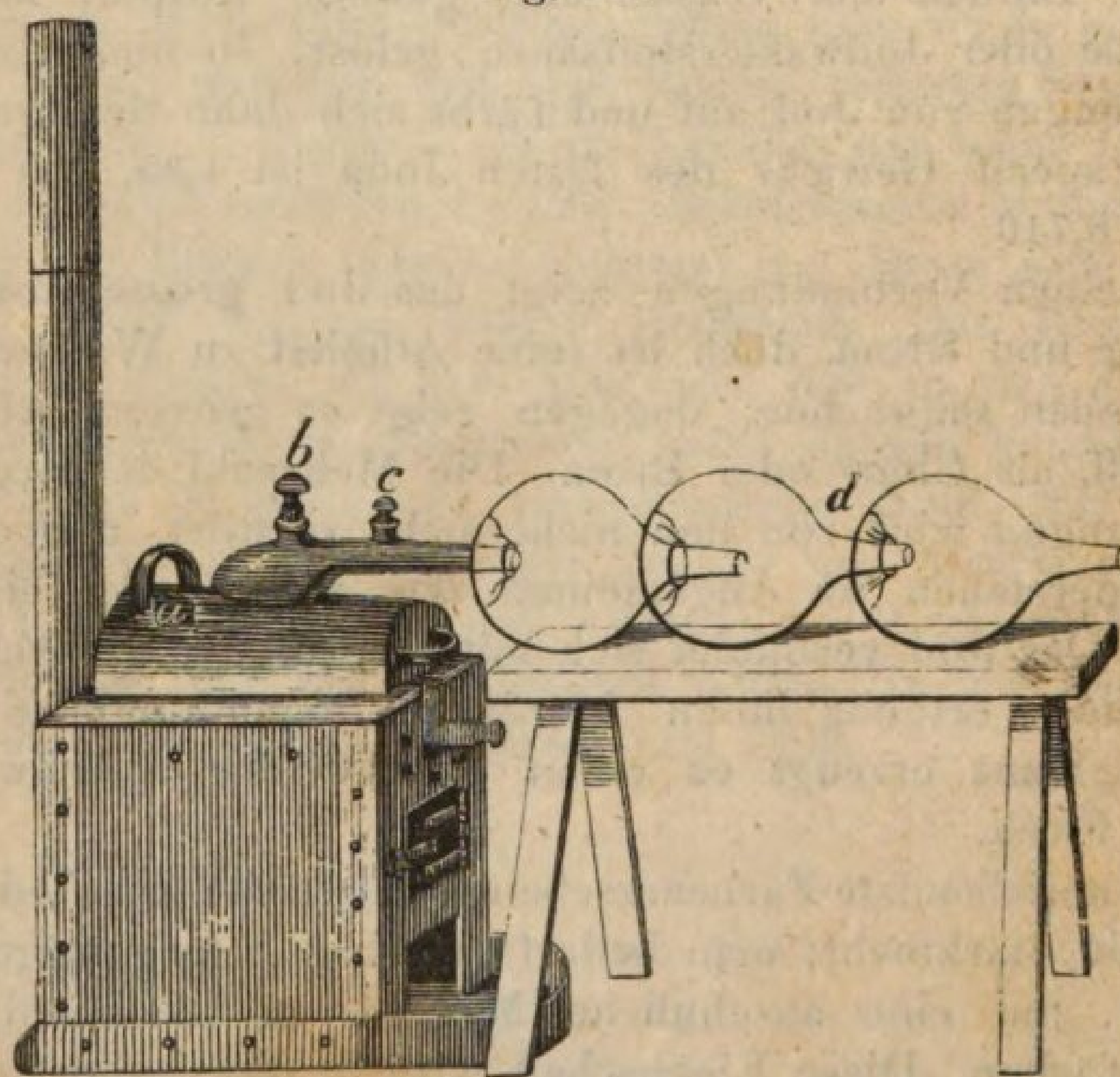
Zusatz von wenig Chlor oder verdünnter Salpetersäure frei machen, worauf die blaue Farbe hervortritt. Beim Erwärmen verschwindet die blaue Färbung.

Das Jod ist eins der heftigsten Gifte, doch findet es in der Medicin gegen Kropf und scrophulöse Krankheiten Anwendung.

Man stellt das Jod durch Behandlung von Jodnatrium mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure dar, und wendet hierbei denselben Apparat wie zur Darstellung des Broms an (Fig. 38), nur erwärmt man die Retorte *A* über Kohlen. Das Jod verdichtet sich in krystallinischen Blättchen in dem Vorstoss und der Vorlage. Leichter noch erhält man durch Zersetzung einer Lösung von Jodkalium mittelst eines Chlorstroms Jod; letzteres scheidet sich in Form eines grauen Pulvers ab, welches man mit wenig Wasser abwäscht und durch Sublimation reinigt.

Im Grossen bedient man sich meistens zur Darstellung des Jods bleierner Retorten *a* (Fig. 39), worin man die jodnatrium-

Fig. 39.



haltige Masse mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Die Dämpfe des Jods gehen durch den bleiernen Helm *bc* in die gläsernen Vorlagen *d*, worin sich das Jod in glänzenden Blättchen verdichtet.

Das Jod ist, wie das Brom, in Verbindung mit Metallen, ein häufiger Begleiter des Chlors; so findet man in Mexico neben Chlorsilber und Bromsilber auch Jodsilber, und das Meerwasser,

sowie viele Salzquellen, enthalten eine geringe Menge von Jodnatrium. Die in dem Meerwasser wachsenden Algen enthalten eine verhältnissmässig grössere Menge von Jod als das Meerwasser, und die beim Verbrennen der Seepflanzen hinterbleibende Asche (Kelp in Schottland, und Varek in der Normandie genannt) ist das Hauptmaterial zur Gewinnung des Jods. In äusserst kleiner Menge hat man Jod auch in vielen Süsswasserpflanzen und selbst Landpflanzen gefunden, so dass dasselbe allgemein über die Oberfläche der Erde verbreitet sein muss. In der That hat man auch geringe Spuren von Jod in vielen Brunnenwassern, Flüssen und selbst im Regenwasser nachgewiesen. Das Jod ist ferner noch in vielen Seethieren (Meerschwämmen, Häringen, Leberthran) aufgefunden worden.

Fluor.

Aequivalent: Fl = 19,2.

73. Man kennt die Eigenschaften des isolirten Fluor bis jetzt noch sehr wenig; es ist nicht sowohl schwierig, das Fluor aus seinen Verbindungen abzuscheiden, als vielmehr dasselbe aufzusammeln, weil es zu allen Substanzen, aus welchen die chemischen Geräthschaften bestehen, die grösste Verwandtschaft besitzt und sich damit verbindet. Das Fluor greift Glas und alle Metalle, sogar Platin, sogleich an. Es gelang bis jetzt nur in Gefässen, welche aus Flussspath verfertigt waren, dasselbe zu isoliren, indem man Fluorsilber durch Chlor zersetzte. Das Fluor entwickelte sich in Form eines farblosen Gases.

Phosphor.

Aequivalent: P = 31,0.

74. Der Phosphor *) kann sowohl im festen, als auch im flüssigen und gasförmigen Zustand erhalten werden. Bei der ge-

*) Der Phosphor wurde zuerst 1669 von Brandt, einem Chemiker in Hamburg, dargestellt, welcher ihn durch Glühen von einge-

wöhnlichen Sommertemperatur ist der Phosphor weich und biegsam wie Wachs, in schmelzendem Eis wird er hart und brüchig. Der Phosphor kann nicht durch Schmelzen und Erstarrenlassen krystallisirt erhalten werden, weil er nicht plötzlich aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, ein Umstand, welcher stets die Krystallisation hindert; aber aus Auflösungen kann man ihn in Krystallen erhalten. Schmilzt man zwei Theile Phosphor mit einem Theil Schwefel unter Wasser zusammen, so erhält man eine Verbindung, welche überschüssigen Phosphor gelöst enthält, von welchem ein Theil beim Erkalten sich in Krystallen ausscheidet. Man kann auch den Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel des Phosphors anwenden, verdunstet man die Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strom von Kohlensäure, so erhält man schöne Krystalle von Phosphor, in Formen des regulären Systems, gewöhnlich Rhombendodekaëdern.

Der Phosphor hat ein specifisches Gewicht von etwa 1,826 bis 10°. In reinem Zustande ist er fast farblos und durchsichtig; am häufigsten findet man ihn in den Laboratorien von gelblicher Farbe. Der Phosphor ändert seine Farbe in Roth, wenn er dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, und dies geschieht selbst im leeren Raum, so dass es also nicht von einer chemischen Verbindung, sondern nur von einer molekulären Umänderung herrühren kann.

Der Phosphor schmilzt gegen 44°,2 und siedet bei 290°; sein Dampf ist farblos und hat eine Dichtigkeit von 4,326.

Der Phosphor besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff; er fängt schon an zu brennen, wenn man ihn auf etwa 60° erwärmt, und oft wird die Entzündung durch blosses Reiben bewirkt. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich der Phosphor langsam mit dem Sauerstoff der Luft. Eine an der Luft liegende Phosphorstange ist fortwährend von einem leichten Rauch umgeben, welcher sich unaufhörlich erneuert und in der Dunkelheit leuchtet. Dieser Eigenschaft verdankt der Phosphor seinen Namen (φῶς, Licht, φόρος, Träger). Bei längerem Liegen an der Luft nimmt ein Stück Phosphor sehr merklich ab und verschwindet nach hinreichender Zeit vollständig. Man kann leicht sehen, dass diese Erscheinung von einer wahrhaften Verbrennung des Phosphors herrührt. Stellt man nämlich

dampftem Harn gewann. Brandt hielt sein Verfahren geheim. Kunkel entdeckte es einige Jahre später, aber erst 1769 fanden Gahn und Scheele, dass der Phosphor ein Hauptbestandtheil der Knochen sei, und lehrten ihn daraus darzustellen.

den Versuch in einer durch Wasser abgesperrten Glocke an, worin ein gemessenes Luftvolum sich befindet, so sieht man, wie durch Absorption des Sauerstoffs das Volum der Luft sich vermindert. Nach einiger Zeit hört der Phosphor auf zu leuchten, und von diesem Punkte an nimmt das Volum der Luft nicht mehr ab; aber die Erscheinung tritt von Neuem ein, sobald man wieder frische Luft zulässt. Die Luft, welche in dieser Weise längere Zeit mit Phosphor in Berührung war, ist zuletzt ihres ganzen Sauerstoffgehalts beraubt, und kann die Verbrennung nicht mehr unterhalten. Nimmt man statt Luft reines Sauerstoffgas, so bemerkt man, dass der Phosphor nur dann leuchtet, wenn die Temperatur 20° übersteigt, während die Lichterscheinung in der Luft schon bei viel niedrigerer Temperatur stattfindet. Man muss hieraus schliessen, dass der Phosphor in atmosphärischer Luft leichter verbrennlich ist, als in reinem Sauerstoffgas, und doch weiss man, dass die Verbrennung im Sauerstoff weit lebhafter und intensiver stattfindet. Man hat nun aber beobachtet, dass der Phosphor sich bei niederer Temperatur nur in dem Falle mit Sauerstoff direct vereinigt, wenn dieses Gas sehr ausgedehnt ist; so z. B. wenn es nur die Dichtigkeit wie in der atmosphärischen Luft hat, worin $^1/_5$ Sauerstoff mit etwa $^4/_5$ Stickstoffgas vermischt ist. Bringt man ein Stück Phosphor in einen mit der Luftpumpe in Verbindung stehenden Kolben voll Sauerstoffgas, so sieht man, dass bei niederer Temperatur der Phosphor nicht leuchtet, wenn die Elasticität des Gases gleich derjenigen der Atmosphäre ist; sobald man aber durch Auspumpen das Gas verdünnt, tritt die Erscheinung des Leuchtens augenblicklich ein.

Schreibt man mit einer Phosphorstange im Dunkeln an eine Wand, so bleiben die Schriftzüge eine Zeit lang leuchtend, und zwar so lange, bis sämmtlicher Phosphor durch Verbrennung oder Verdunstung verzehrt ist.

Wenn der Phosphor in Sauerstoffgas oder in der Luft mit Flamme verbrennt, so entsteht ein weisser, pulverförmiger Körper, der äusserst begierig Wasser aufsaugt und zerfliesst; dies ist die Phosphorsäure. Verbrennt der Phosphor nur langsam und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, so bildet sich keine Phosphorsäure, sondern eine niedere Oxydationsstufe des Phosphors, die phosphorige Säure. Derselbe Stoff erzeugt demnach durch unmittelbare Verbindung mit dem Sauerstoff, je nach der bei dem Entstehen derselben stattfindenden Temperatur, zwei verschiedene Verbindungen.

Der leichten Entzündbarkeit wegen ist der Phosphor nicht

ohne Gefahr zu behandeln; die Brandwunden, welche er erzeugt, sind sehr schmerzhaft und zuweilen von den schlimmsten Folgen; man kann daher nicht vorsichtig genug damit umgehen. Man bewahrt ihn in den Laboratorien in mit Wasser gefüllten Flaschen auf; wenn man ein Stück Phosphor braucht, nimmt man eine Stange davon aus dem Wasser, schneidet, so lange sie noch feucht ist, mit einer Scheere ein passendes Stück ab, und trocknet dasselbe vorsichtig zwischen Fliesspapier, wobei man es so wenig wie möglich mit den Fingern berührt.

Noch leichter als der reine Phosphor entzündet sich der unreine; man benutzt in den Laboratorien häufig die von verschiedenen Operationen gesammelten Rückstände, in welchen der Phosphor gewöhnlich mit Schwefel verunreinigt ist. Diese Rückstände sind im hohen Grade entzündlich und verlangen daher bei der Behandlung noch grössere Vorsicht als der reine Phosphor; häufig entzünden sich dieselben freiwillig, sobald sie trocken sind und die äussere Temperatur etwas hoch ist.

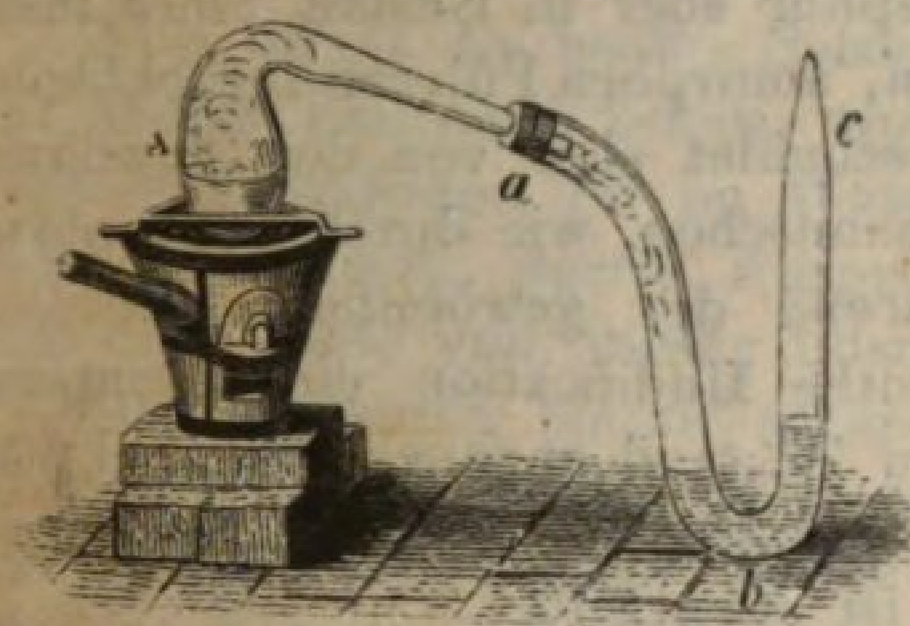
Der Phosphor erleidet selbst in verschlossenen Flaschen und unter Wasser eine Veränderung, wenn er dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt wird: er verliert von aussen nach innen allmälig seine Durchsichtigkeit. Wie es scheint, rührt diese Erscheinung nur von einer molekulären Umänderung desselben her, die unter Mitwirkung des Lichtes rascher erfolgt, weshalb man auch in den Laboratorien die Flaschen mit Phosphor in undurchsichtige Büchsen von Weissblech oder Pappe stellt.

Durch rasches Erkalten erleidet der Phosphor eine Veränderung, welche der bei dem Schwefel unter ähnlichen Umständen eintretenden analog, übrigens viel schwieriger zu bewirken ist. Giesst man geschmolzenen Phosphor, welcher bis nahe zum Sieden erhitzt ist, in sehr kaltes Wasser, so erhält man eine dunkelbraune Masse, deren Consistenz von der des gewöhnlichen Phosphors sehr verschieden ist. Der Versuch gelingt indessen nur mit sehr reinem Phosphor, am besten mit solchem, welcher mehrmals destillirt wurde. Die Gegenwart sehr kleiner Mengen fremder Stoffe verändert seine physikalischen Eigenschaften oft sehr bedeutend; ein Tausendstel Schwefel macht ihn selbst bei einer Temperatur von 20° brüchig.

Man kann den Phosphor, da er bei nicht sehr hoher Temperatur siedet, leicht in Glasapparaten destilliren, muss aber dabei, wegen der leichten Entzündbarkeit desselben, gewisse Vorsichtsmaassregeln anwenden. Will man kleine Mengen destilliren, so bringt man den Phosphor in eine kleine gläserne

Retorte *A* (Fig. 40) und steckt den Hals derselben in eine etwas weite U-förmig gebogene Röre *a b c*, welche zum Theil mit Wasser gefüllt ist, so dass das Innere der Retorte mit der äusseren Luft nicht in Verbindung steht und auch der überdestillirte Phosphor von der Berührung mit der Luft abgeschnitten ist. Erhitzt man die Retorte, so dehnt sich die Luft aus, drückt das Wasser in dem einen Schenkel der U-förmigen Röhre herunter und macht, dass es in dem anderen Theile steigt, bis die Luft endlich in Form von Blasen entweicht. Bald fängt der Phosphor an zu sieden, er destillirt über und verdichtet sich in der U-förmigen Röhre, woselbst er flüssig bleibt, wenn das Wasser wärmer als 40° ist. Hört die Destillation auf, oder lässt sie überhaupt nach, so kann ein Zurücksteigen statthaben, welches aber bei einem zweckmässig eingerichteten Apparat nicht gefährlich ist. Bei der Abkühlung der Retorte verdichten sich nämlich die Phosphordämpfe, es entsteht darin ein leerer Raum, und durch den Druck der Luft steigt das Wasser dann in dem Schenkel *a* der Röhre; ist dieser nicht hinlänglich geräumig, so kann dasselbe leicht bis in die Retorte gelangen, welche in diesem Falle mit Explosion zerspringen würde; man läuft hierbei Gefahr, sich am Phosphor schwer zu verbrennen. Ist jedoch der Schenkel *a* gross genug, um alles Wasser aufzunehmen, so dringt die Luft in Form von Blasen in die Retorte, und man hat keine Explosion zu befürchten. Die Röhre *a b c* versieht also zugleich die Stelle einer Vorlage und einer Sicherheitsröhre.

Fig. 40.



75. Es wurde erwähnt, dass der Phosphor unter dem Einfluss des Sonnenlichts sich roth färbt; er verwandelt sich hierbei in eine höchst merkwürdige isomere Modification, in welcher er von denen des gewöhnlichen Phosphors ganz verschiedene Eigenschaften besitzt. In grösserer Menge kann man diesen rothen Phosphor durch mehrstündiges Erhitzen von gewöhnlichem Phosphor bei einer Temperatur von 230 — 250° darstellen. Man stellt den Versuch am besten in einer Retorte an, die man vorher mit Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas gefüllt hat; beim Erhitzen destillirt eine ansehnliche Menge von gewöhnlichem Phosphor über, der Rückstand ist aber zum Theil in rothen Phosphor verwan-

delt, dessen Menge mit der Dauer der Operation zunimmt. Man lässt die Retorte erkalten und behandelt die darin enthaltene Masse mit Schwefelkohlenstoff, worin sich der gewöhnliche Phosphor löst, der modificirte Phosphor aber in Gestalt eines mehr oder weniger tief roth gefärbten, amorphen Pulvers zurückbleibt.

Der rothe Phosphor unterscheidet sich von dem gewöhnlichen ebensowohl durch seine chemischen, wie durch seine physikalischen Eigenschaften. Während der gewöhnliche Phosphor bei 44° schmilzt, verträgt die rothe Modification eine Temperatur von 250°, ohne den flüssigen Zustand anzunehmen; bei 260° verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Phosphor. Das specif. Gewicht des rothen Phosphors ist etwa 2,10.

Der rothe Phosphor besitzt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Geruch; er lässt sich ohne Veränderung an der Luft aufbewahren, und leuchtet nicht eher, bis er auf 200° erhitzt wird. Er verbindet sich nicht mit Schwefel, selbst nicht bei dem Schmelzpunkt dieses Körpers, während der gewöhnliche Phosphor schon bei gelindem Erwärmen sich damit unter Explosion vereinigt.

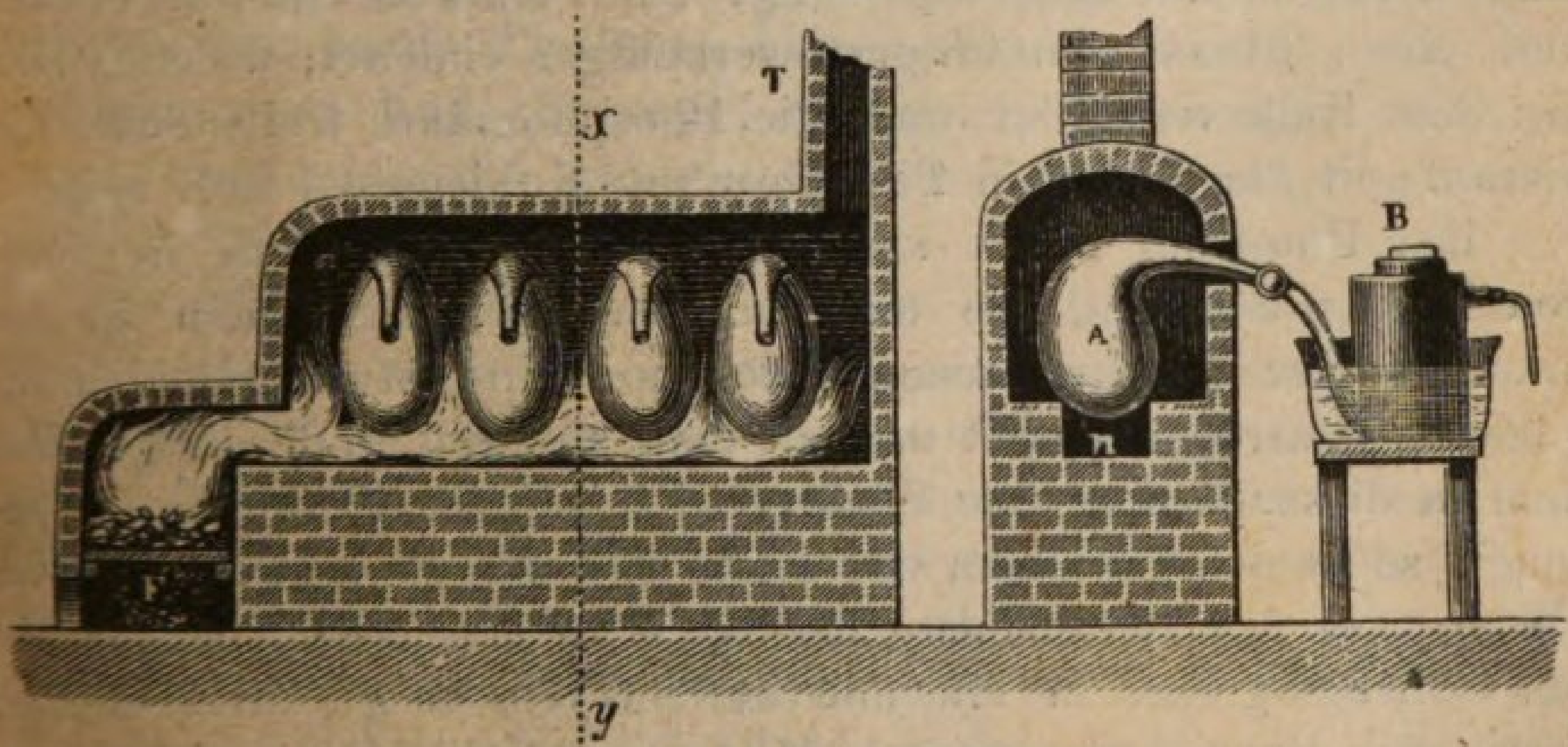
Diese beiden Modificationen des Phosphors bieten uns das merkwürdigste Beispiel von Isomerie dar; sie zeigen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, sowie in ihrem Verhalten gegen andere Stoffe, grössere Unterschiede, als viele unter sich verschiedene, einfache Stoffe. Die chemische Identität der Moleküle in diesen beiden Modificationen ist nur durch die absolute Identität der daraus entstehenden Verbindungen dargethan worden.

76. Der Phosphor spielt in dem Thierkörper eine wichtige Rolle, er ist z. B. ein Bestandtheil der Knochen. Durch Verbrennen der Knochen unter Zutritt von Luft wird die darin enthaltene organische Substanz vollständig zerstört und in Form von Gasen ausgetrieben, die zurückbleibende weisse Asche ist ein Gemenge von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk. Diese Knochenasche liefert das Material zur Darstellung des Phosphors in den Fabriken. Man versetzt 3 Theile Knochenasche mit 2 Theilen Schwefelsäure und 15 — 20 Theilen Wasser, mengt mit einem Spatel gut durch einander und lässt die Mischung 24 Stunden lang stehen. Die Schwefelsäure zersetzt den kohlensauren Kalk, sie treibt die Kohlensäure aus und verbindet sich an deren Stelle mit dem Kalk zu schwefelsaurem Kalk. In gleicher Weise wirkt die Schwefelsäure auf den phosphorsauren Kalk; aber sie zersetzt denselben nicht vollständig, sondern sie entzieht ihm nur einen Theil des Kalks, bildet damit gleichfalls

schwefelsauren Kalk und eine Verbindung von Phosphorsäure mit Kalk, welche mehr Phosphorsäure enthält als die ursprüngliche. Diese neue Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, während sich der schwefelsaure Kalk nur sehr wenig löst.

Man trennt die beiden Salze, indem man sie in einen Sack aus dichter Leinwand bringt, worin der schwefelsaure Kalk zurückbleibt, während der im Wasser gelöste saure phosphorsaure Kalk durchfliesst; durch Auspressen des Rückstandes gewinnt man noch mehr von dieser Lösung, welche man in kupfernen Pfannen eindampft, bis sie syrupdick geworden ist, worauf man gepulverte Kohle zusetzt und die Masse vollkommen trocknet. Der zuletzt bei dunkler Rothglühhitze getrocknete Rückstand wird in Retorten *A* (Fig. 41) aus Steinzeug oder feuerfestem Thon gefüllt, und im Flammofen, worin mehrere solcher Retor-

Fig. 41.



ten neben einander stehen, von dem gemeinsamen Heerd *F* aus, zum Weissglühen erhitzt. Der Hals der Retorte mündet in die kupferne Vorlage *B*, die zur Hälfte mit Wasser angefüllt und mit einer Röhre zur Ableitung der Gase versehen ist. Die Vorlage steht in einem mit Wasser gefüllten Gefäss, dessen Temperatur auf etwa 40° erhalten wird, so dass der Phosphor nicht erstarren kann. Man macht anfangs gelindes Feuer; es entweichen dann zuerst brennbare Gase, welche hauptsächlich aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bestehen. Der saure phosphorsaure Kalk enthält nämlich auch nach dem Trocknen noch chemisch gebundenes Wasser, welches erst in hoher Temperatur fortgeht. Kommt dieses Wasser in dem Momente, in welchem es frei wird, mit glühender Kohle zusammen, so zersetzt es sich in Wasserstoff und Kohlenoxydgas.

$$HO + C = CO + H.$$

Der saure phosphorsaure Kalk zerfällt in neutralen phosphorsauren Kalk und freie Phoshporsäure, welche letztere in Berührung mit glühender Kohle Phosphor und Kohlenoxyd liefert.

Phosphorsäure . .	{ Phosphor	
	{ Sauerstoff	} Kohlenoxyd.
Kohle		}

$$PO_5 + 5C = P + 5CO.$$

Der Phosphor destillirt über und verdichtet sich in flüssiger Gestalt in der Vorlage; in der Retorte bleibt neutraler phosphorsaurer Kalk, welcher nicht weiter verändert wird, gemengt mit der überschüssig zugesetzten Kohle, zurück. Man filtrirt den Phosphor durch Gemsleder, indem man ihn unter warmem Wasser darin presst, und befreit ihn hierdurch von den Unreinigkeiten.

Man kann auch Phosphor aus Knochen darstellen, wenn man dieselben mit Kohle gemengt zum starken Glühen erhitzt und einen Strom von Chlorwasserstoffgas einleitet, welches sich mit dem Kalk verbindet und die Phosphorsäure frei macht, die hierauf mit der Kohle in Phosphor und Kohlenoxyd sich zerlegt.

Der Phosphor findet sich im Handel gewöhnlich in Form von kleinen Stangen, die man leicht erhält, wenn man in den unter Wasser geschmolzenen Phosphor eine etwas konisch zugehende Glasröhre taucht und an dem anderen Ende saugt. Hat man in dieser Weise eine Säule von flüssigem Phosphor aufgesaugt, so verschliesst man das Ende der Röhre rasch mit dem Finger, um das Herabsinken der Säule zu vermeiden, und taucht die Röhre sogleich in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss, worin der Phosphor erstarrt. Mit einem Stäbchen, welches man durch den engen Theil der Glasröhre einführt, kann man die Phosphorstange leicht hinausdrücken.

77. Auf der leichten Entzündbarkeit des Phosphors beruht die Anwendung desselben zu Feuerzeugen und Zündhölzchen, welche sich durch blosses Reiben entzünden. In Folge davon hat seit einigen Jahren die Fabrikation des Phosphors eine grosse Ausdehnung gewonnen.

Die älteren Phosphorfeuerzeuge sind kleine, bleierne Flaschen, auf deren Boden sich etwas Phosphor befindet. Taucht man ein gewöhnliches Schwefelholz hinein, so bleibt eine kleine Menge von Phosphor daran hängen; das Zündhölzchen entzündet sich nicht sogleich, aber augenblicklich, wenn man es auf einem Stückchen Kork oder Holz reibt. Diese Feuerzeuge sind nicht ohne Gefahr, und werden ausserdem bald unbrauchbar, wenn

man nicht dafür sorgt, dass sie immer vollkommen geschlossen sind; der Phosphor zieht nämlich leicht Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich in phosphorige Säure und Phosphorsäure, welche Feuchtigkeit aufnehmen und das Feuerzeug unbrauchbar machen.

Die Phosphorzündhölzer, welche man gewöhnlich Reibzündhölzer nennt, unterscheiden sich von den gewöhnlichen Schwefelhölzern dadurch, dass sie am einen Ende mit einer durch blosses Reiben sich entzündenden Mischung versehen sind. Der Hauptbestandtheil dieser Mischung ist immer Phosphor; ausserdem enthält sie einen Stoff, welcher geeignet ist, durch Abgabe von Sauerstoff die Verbrennung lebhafter zu machen. Derartige Stoffe sind salpetersaures oder chlorsaures Kali, Manganhyperoxyd, oder ein Bleioxyd, welches Mennige heisst, lauter Körper, welche leicht einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben. Chlorsaures Kali macht die Mischung spritzend und verursacht eine kleine Explosion, wodurch brennende Theilchen umhergeworfen werden. Die mit salpetersaurem Kali (Salpeter) bereiteten Mischungen brennen ruhig; um ihnen die gehörige Entzündbarkeit zu geben, setzt man ein wenig chlorsaures Kali zu.

Die Mischung wird auf die Weise bereitet, dass man Phosphor in einer geeigneten Menge Wasser von 50° zum Schmelzen bringt, hierzu die nöthige Menge von chlorsaurem und salpetersaurem Kali fügt, welche sich im Wasser auflösen; wenn man Metalloxyde anwendet, auch diese und endlich einen Schleim von Gummi hinzusetzt. Man reibt das Ganze zusammen, bis es einen homogenen Teig bildet, in welchem man mit dem Auge einzelne Phosphorkügelchen nicht mehr unterscheiden kann. Der Teig wird gewöhnlich mit etwas Berlinerblau oder Mennige gefärbt, welche letztere ihm eine rothe Farbe ertheilt.

Die mit Schwefel versehenen Hölzchen werden so weit in diesen Teig getaucht, dass nur etwas davon an dem geschwefelten Ende hängen bleibt, welches man trocknen lässt. Reibt man hierauf die Zündhölzchen gegen einen harten, unebenen Körper, so entzündet sich die phosphorhaltige Masse, und überträgt die Entzündung auf den Schwefel, dieser wieder auf das Holz. Zuweilen mengt man dem Teig etwas gestossenes Glas bei, um die Reibung wirksamer zu machen.

Der Phosphor ist sehr giftig, und bewirkt schon in geringer Menge genossen den Tod.

Arsen.

Aequivalent: As = 75,0.

78. Das Arsen gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften den Metallen; aber die Verbindungen desselben zeigen mit denen des Phosphors eine so grosse Aehnlichkeit, dass es zweckmässig ist, beide neben einander zu beschreiben.

Das Arsen ist von eisengrauer Farbe, metallglänzend und sehr spröde; sein specif. Gewicht beträgt etwa 5,8. Es krystallisirt in Rhomboëdern. Erhitzt man es zum Rothglühen, so sublimirt es, ohne vorher zu schmelzen, so dass es den Anschein hat, als könne es nur im festen und im gasförmigen Zustande bestehen. Es rührt dies aber nur daher, das der Schmelzpunkt des Arsens der Temperatur sehr nahe liegt, bei welcher es unter gewöhnlichem Luftdruck siedet. Alle flüchtigen Körper entwickeln schon weit unter ihrem Siedepunkt Dämpfe, eine Eigenschaft, welche sowohl den festen, als auch den flüssigen Stoffen zukommt. Das Arsen wird also schon bei einer ziemlich weit unter seinem Siedepunkt liegenden Temperatur reichliche Dämpfe geben, so dass es vollständig sublimiren kann, ohne die Temperatur seines Schmelzpunktes erreicht zu haben.

Man kann aber den Unterschied zwischen der Temperatur des Schmelzpunktes und der des Siedepunktes willkürlich vergrössern. Der Siedepunkt eines Körpers ist nämlich die Temperatur, bei welcher die Spannkraft seiner Dämpfe, dem auf ihnen lastenden Druck das Gleichgewicht hält. Erhöht man den Druck, so steigt nothwendig auch der Siedepunkt, während der Schmelzpunkt nicht merklich verändert wird. Man erhält daher das Arsen im geschmolzenen Zustande, wenn man dasselbe, statt in offenen Gefässen, in einer dicken, vor der Lampe ganz zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Der in der Röhre stattfindende grössere Druck widersetzt sich dem Sieden des Arsens, es schmilzt daher, lange bevor es zu kochen anfängt.

Der Dampf des Arsens ist farblos und von sehr charakteristischem Knoblauchgeruch; um denselben zu entwickeln, braucht man nur ein wenig gepulvertes Arsen auf eine glühende Kohle zu streuen. Die Dichtigkeit dieses Dampfes ist 10,37. Bei der Verdichtung desselben scheidet sich das Arsen immer in Krystallen ab, weshalb es leicht ist, diesen Stoff durch Sublimation

krystallisirt zu erhalten. Zu diesem Zweck bringt man etwas Arsen in eine thönerne Retorte, so dass nur etwa ⅓ ihres Bauches damit erfüllt ist, und erhitzt nur den unteren Theil derselben durch Umgebung mit glühenden Kohlen in einem Ofen. Um der äusseren Luft den Zutritt in die Retorte zu erschweren, verstopft man den Hals mit einem Korkpfropfen, der ein kleines Loch hat; das sublimirte Arsen setzt sich dann in dem oberen Theil der Retorte und in dem Hals derselben ab; nachdem die Operation vollendet ist, lässt man die Retorte erkalten, zerschlägt sie und findet die Wölbung derselben mit glänzenden Krystallen ausgekleidet.

Das Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; seine Oberfläche wird matt und erscheint mit einem schwärzlichen Staub bedeckt. Man kann ihm indess den ursprünglichen Metallglanz leicht wieder ertheilen, wenn man es einige Stunden lang in Chlorwasser liegen lässt.

Das Arsen ist verbrennlich, und brennt mit bläulichweisser Flamme zu arseniger Säure. Diese Säure ist das unter dem Namen weisser Arsenik bekannte Gift, welches bei verschiedenen Hüttenprocessen durch Rösten arsenhaltiger Metalle gewonnen wird. Die arsenige Säure wird leicht von der Kohle zersetzt, welche ihr den Sauerstoff entzieht und das metallische Arsen frei macht.

79. Das Arsen kommt in der Natur sowohl frei als auch in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel und vielen Metallen vor. Geringe Spuren von Arsen finden sich häufig als Begleiter des Eisens, z. B. in den eisenhaltigen Mineralquellen.

Das im Handel vorkommende Arsen wird entweder durch Sublimation des als Mineral vorkommenden Arsens (Scherbenkobalt genannt) erhalten, oder man stellt es aus Arsenikkies (Misspickel) dar, einem Mineral, welches aus Arsen, Schwefel und Eisen besteht; man erhitzt dasselbe in irdenen, etwa 1 Meter langen, und 3 Decimeter dicken Röhren, gewöhnlich mit Stücken von Messing oder Gusseisen, welche den Schwefel vollständiger zurückhalten; jede dieser Röhren mündet in ein zweites kürzeres und weiteres Rohr, welches als Vorlage dient. Eine Reihe solcher Röhren wird in einem Ofen neben einander gelegt und eine tüchtige Rothglühhitze gegeben. Die Verbindung von Schwefel, Arsen und Eisen geht in Schwefeleisen über, während Arsen in die Vorlage sublimirt. Man reinigt dasselbe durch abermalige Destillation mit etwas Kohle.

B o r.

Aequivalent: Bo = 10,9.

80. Das Bor *) findet sich in der Natur in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure; diese kommt sowohl frei, als auch in Verbindung mit Basen vor. Zur Darstellung des Bors aus Borsäure schmilzt man dieselbe zuerst bei Rothglühhitze in einem Platintiegel und befreit sie hierdurch von Wasser, welches sie hartnäckig zurückhält; hierauf pulvert man sie fein und erhitzt sie mit Kalium oder Natrium in einer an einem Ende zugeschmolzenen, trocknen Glasröhre über ein paar Kohlen; in dem Momente der Einwirkung findet eine kleine Detonation statt. Das Kalium entzieht einem Theil der Borsäure den Sauerstoff, welche hierdurch in Bor übergeht; das entstandene Kaliumoxyd (Kali) vereinigt sich ferner mit einem anderen Theil der Borsäure zu borsaurem Kali. Setzt man nach dem Erkalten Wasser zu der geschmolzenen Masse, so löst sich das borsaure Kali auf und das Bor schwimmt in Form eines braunen Pulvers in der Flüssigkeit, das man auf einem kleinen Filter sammelt und so lange mit destillirtem Wasser auswäscht, bis ein Tropfen des Filtrats, beim Verdampfen auf einer reinen Glasplatte, keinen merklichen Rückstand mehr hinterlässt.

Das Bor stellt ein feines Pulver dar, welches in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei der Rothglühhitze sich nicht verändert, aber bei der höchsten durch den elektrischen Strom zu erreichenden Hitze schmilzt und sich sogar verflüchtigt. Erhitzt man es unter Zutritt von Luft, so entzündet es sich und verbrennt zu Borsäure; es ist indessen schwierig, das Bor vollständig auf diese Weise zu oxydiren, weil die hierbei entstehende Borsäure schmilzt und wie ein Firniss den Zutritt der Luft zu dem noch nicht verbrannten Bor hindert.

*) Das Bor wurde gleichzeitig in England von Davy und in Frankreich von Gay-Lussac und Thénard entdeckt.

Kiesel (Silicium).

Aequivalent: Si = 21,3.

81. Der Kiesel*) gehört zu den in der Natur verbreitetsten Stoffen; mit Sauerstoff verbunden bildet er die Kieselsäure, welche einer der gewöhnlichsten Bestandtheile der Erdrinde ist.

Wenn man Kieselsäure mit Kalium erhitzt, so wird Kiesel frei und es bildet sich kieselsaures Kali; aber die Zersetzung findet nur schwierig statt und der Kiesel lässt sich auf diese Weise nicht rein gewinnen. Man zieht es daher vor, eine andere kieselhaltige Substanz, nämlich eine Verbindung von Fluorkiesel mit Fluorkalium, deren Darstellung später beschrieben werden soll, mit Kalium zu zersetzen. Man bringt diese beiden Stoffe in eine gut ausgetrocknete Röhre und erhitzt über ein paar Kohlen.

Kieselfluorkalium .	{ Fluorkalium		
	{ Fluorkiesel	{ Kiesel	
		{ Fluor	} Fluorkalium.
Kalium			}

$$3\ KFl\ .\ 2\ SiFl_3 + 6\ K = 9\ KFl + 2\ Si.$$

Die Masse wird nach dem Erkalten mit kaltem Wasser behandelt, worin sich das Fluorkalium löst; den ungelöst bleibenden Kiesel sammelt man auf einem kleinen Filter und wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus.

Der Kiesel ist ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen in der Rothglühhitze unverändert bleibt, aber durch die Hitze des galvanischen Stroms zu einer Kugel schmilzt, welche Glas ritzt; bei Zutritt von Sauerstoff erhitzt, entzündet er sich und verbrennt zu Kieselsäure.

Kohlenstoff.

Aequivalent: C = 6,0.

82. Der Kohlenstoff kann ein sehr verschiedenartiges Aussehen besitzen. Er wird in der Natur ganz rein und krystallisir

*) Der Kiesel wurde in reinem Zustande zuerst von **Berzelius** dargestellt.

als **Diamant** gefunden. Der Diamant kommt im Alluvium vor, welches von der Zerstörung älterer Gebirgsmassen abstammt, deren Trümmer durch Wasser fortgeführt und in den Thälern und Ebenen, über eine grosse Strecke verbreitet, abgesetzt wurden. Die Hauptfundorte des Diamants sind in Ostindien, auf der Insel Borneo und in Brasilien. Die Diamanten finden sich nur sehr selten in diesem Schutt, und man muss grosse Massen von Sand waschen und sorgfältig durchsuchen, um welche zu finden. Gewöhnlich ist der rohe Diamant von rauher Oberfläche und nur wenig durchsichtig, zuweilen ist aber seine Krystallgestalt sehr vollkommen ausgebildet. Es sind stets Formen des regulären Systems, theils Octaëder, theils andere vielflächige Formen; die Flächen des Diamants sind indessen nur selten eben, sondern gewöhnlich mehr oder weniger convex, wodurch die Kanten gleichfalls gebogen sind.

Der Diamant ist meistens farblos, man findet aber auch in allen verschiedenen Nüancen gefärbte; am gewöhnlichsten gelbe, oder braune, die mehr oder weniger sich der schwarzen Farbe nähern; es giebt auch blaue, rosenrothe und grüne Diamanten. Das specif. Gewicht derselben schwankt zwischen 3,50 und 3,55.

Der Diamant ist von allen bekannten Körpern der härteste und ritzt sie daher sämmtlich; seine natürlichen Flächen sind härter als die geschliffenen, eine Eigenthümlichkeit, welche bei den Mineralien ziemlich gewöhnlich ist. Die Glaser gebrauchen den Diamanten, um Glas nach bestimmten Richtungen zu spalten; sie nehmen Diamantsplitter, welche natürliche gekrümmte Flächen zeigen, und fassen sie in der geeignetsten Weise. Um von einer viereckigen Glastafel einen Streifen von bestimmter Breite abzuschneiden, legt man ein Lineal längs der Linie, nach welcher das Glas gebrochen werden soll, und fährt mit dem Diamant an dem Lineal her. Man zieht hierdurch auf dem Glas eine sehr feine Linie, welche dasselbe in der vorgezeichneten Richtung brechen macht, wenn man auf die beiden Seiten des Sprunges drückt.

Der Diamant kann nur mit seinem eigenen Pulver geschliffen werden. Der Ausschuss der Diamanten wird in einem Stahlmörser gepulvert, und das Pulver zum Schleifen der guten Diamanten benutzt.

Da der Diamant reiner, krystallisirter Kohlenstoff ist, so hat man, in der Hoffnung ihn künstlich darstellen zu können, vielfältig versucht, den Kohlenstoff zum Krystallisiren zu bringen; aber alle diese Versuche sind bisher erfolglos gewesen. Der Koh-

lenstoff ist bei den höchsten Temperaturen, welche wir mit unseren Oefen hervorbringen können, unschmelzbar, so dass man nicht hoffen darf, ihn durch Schmelzung in Krystallen zu erhalten. Andererseits kennen wir kein Auflösungsmittel des Kohlenstoffs, so dass es auch nicht möglich ist, denselben auf nassem Wege krystallisiren zu lassen. Das Gusseisen löst zwar, wenn es bei sehr hoher Temperatur geschmolzen wird, mehr Kohlenstoff auf, als es nachher bei niederer Temperatur gelöst behalten kann; es scheidet also während des Erkaltens eine gewisse Menge davon ab, und diese nimmt auch krystallinische Beschaffenheit an. Es bilden sich aber hierbei schwarze, sehr glänzende, häufig ziemlich grosse Blättchen, welche keine Aehnlichkeit mit dem Diamant besitzen. Diese Art von krystallisirtem Kohlenstoff führt den Namen Graphit. Die Krystalle des Graphits sind hexagonale Tafeln.

Bringt man einen Diamant zwischen die beiden Kohlenspitzen einer starken elektrischen Säule, so wird er äusserst stark erhitzt und so glühend, dass das Auge den Glanz nicht ertragen kann; beobachtet man ihn alsdann durch ein in der Flamme einer Kerze geschwärztes Glas, so sieht man, wie er sich aufbläht und in mehrere Stücke zertheilt. Nach dem Erkalten hat derselbe sein Ansehen ganz geändert; er ist grau, metallisch glänzend, und zerreiblich geworden, und gleicht in jeder Beziehung den aus fetten Steinkohlen gewonnenen Coaks. Dieser Versuch zeigt, dass eine hohe Temperatur für das Bestehen des Kohlenstoffs in der Form von Diamant nicht günstig ist und das die Bildung des Diamants nicht bei einer sehr hohen Temperatur stattgefunden haben kann.

83. Auch in der Natur findet man den Kohlenstoff in einer von der des Diamanten abweichenden Form krystallisirt, nämlich als kleine, sehr dünne, metallisch graue Blättchen, die mit dem künstlichen Graphit identisch sind. Diese häufig äusserst kleinen Schüppchen haben sich über einander gelagert, und bilden so glänzende, mit dem Messer leicht schneidbare Massen, welche auf Papier einen bleigrauen Strich hinterlassen. Dieser Graphit ist in dem gewöhnlichen Leben unter dem Namen Reissblei (Wasserblei) bekannt, aus ihm werden die Bleistifte verfertigt.

Die organischen Körper sind Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff; erhitzt man sie hinreichend, so entweicht Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und ein Theil des Kohlenstoffs in der Form von flüchtigen Verbindungen, und es bleibt ein Theil des Kohlenstoffs zurück. Dieser besitzt

je nach der Natur des organischen Körpers ein sehr verschiedenes Aussehen. Verkohlt man z. B. ein Stück Holz, so ist die zurückbleibende Kohle schwarz und zeigt auf dem Bruche die Structur des Holzes, aus dem sie entstand. Glüht man Zucker oder einen thierischen Körper, so bleibt eine sehr leichte, aufgeblähte und glänzend schwarze Kohle zurück, an der man die stattgefundene Schmelzung erkennen kann. Nicht die Kohle ist hierbei geschmolzen, sondern die organische Substanz, welche bei der ersten Einwirkung der Hitze flüssig, mit fortschreitender Zersetzung immer dickflüssiger wurde und von den entweichenden Gasen aufgebläht ist.

Die bei abgehaltener Luft geglühte Steinkohle giebt eine Kohle, die man Coak nennt; auch diese besitzt, je nach der Art der Steinkohle, ein verschiedenes Aussehen. Die fetten Steinkohlen erleiden vor der Zersetzung eine Art von Schmelzung und geben eine aufgeblähte, metallisch graue, glänzende Kohle. Die Anthracite verlieren beim Glühen nur sehr wenig an Gewicht, und die daraus dargestellte Kohle besitzt die Form und häufig selbst das Aussehen des Anthracitstückes, aus welchem sie entstand.

Gewisse organische Stoffe verbrennen an der Luft nur unvollständig; sie brennen nämlich mit russender Flamme, aus welcher sich Kohle als ein äusserst feiner schwarzer Staub absetzt. Einen derartigen Absatz erhält man auf einer Glasplatte, wenn man sie in den oberen Theil einer Kerzenflamme hält. Diese pulverförmige Kohle nennt man in den Gewerben Kienruss; man bereitet sie durch Verbrennen von Harz oder Theer in geschlossenen Räumen, bei sparsamem Luftzutritt.

Der hierdurch erhaltene Kienruss ist immer mit ölartigen Stoffen durchdrungen, und muss bei abgehaltener Luft ausgeglüht werden, wenn man ihn als Kohle in den Laboratorien anwenden will.

Der Kohlenstoff besitzt in diesen verschiedenen Zuständen sehr abweichende physikalische Eigenschaften; sein specif. Gewicht schwankt innerhalb weiter Grenzen; es ist nämlich:

das specif. Gewicht des Diamanten	3,50
„ „ „ des natürlichen Graphits .	2,20
„ „ „ von pulverförmigem Coak schwankt zwischen . .	1,60 bis 2,00.

Die Holzkohle zeigt in Folge ihrer Porosität sehr abweichende specif. Gewichte; auf den ersten Anblick scheint sie leichter als Wasser zu sein, da sie auf der Oberfläche desselben schwimmt.

Man bemerkt aber leicht, dass dies von den vielen hohlen Räumen herrührt, in welche das Wasser nicht eindringen kann. Pulvert man sie, so fällt der Staub in Wasser zu Boden.

Die gewöhnliche Kohle ist ein schlechter Wärmeleiter; man kann ein Stück derselben am einen Ende anzünden und es ganz nahe an der glühenden Stelle zwischen den Fingern halten, ohne eine merkliche Empfindung von Wärme zu verspüren. Auch die Elektricität wird von gewöhnlicher Holzkohle nur sehr schlecht geleitet; dieselbe wird aber zum guten Leiter, sobald man sie heftig glüht; schon die in unseren Oefen unvollständig verbrannten Kohlen sind ziemlich gute Leiter der Elektricität, so dass man das Ende der Blitzableiter in der Erde gewöhnlich mit ihnen umgiebt, damit die Elektricität leichter in den Boden entweichen könne.

84. Die porösen Kohlenarten zeigen ein sehr merkwürdiges Absorptionsvermögen, wovon man in den Gewerben eine bedeutende Anwendung macht. Nimmt man eine glühende Kohle aus einem Ofen, taucht sie, um sie bei Abschluss der Luft abkühlen zu lassen, unter Quecksilber, und lässt sie, ohne sie aus dem Quecksilber zu nehmen, in einer Glocke aufsteigen, in welcher eine gewisse Menge Gas abgesperrt ist, so wird eine ansehnliche Menge dieses Gases absorbirt. Diese Menge wechselt je nach der Natur des Gases und der Beschaffenheit der Kohle sehr. Ein Raumtheil Holzkohle absorbirt 35 Raumtheile Kohlensäuregas und 90 Raumtheile Ammoniakgas.

Bringt man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glasglocke eine poröse Kohle, welche einige Tage lang in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas verweilt und daher viel von diesem Gas absorbirt hat, so erhitzt sich die Kohle, es bildet sich Wasser und schwefelige Säure, und Schwefel scheidet sich ab; manchmal tritt die Verbrennung so plötzlich ein, dass eine Explosion entsteht. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man bei anderen verbrennlichen Gasen.

Die Kohle absorbirt ausserdem in Wasser gelöste Farbestoffe. Schüttelt man einige Minuten lang rothen Wein mit manchen gepulverten porösen Kohlen, so verliert er seine Farbe vollständig und geht bei der Filtration farblos durch das Filter. In gleicher Weise absorbirt die Kohle viele riechende Stoffe; so verliert das durch langes Stehen faul und übelriechend gewordene Wasser beim Zusammenbringen mit Kohle vollständig seinen Geruch. Aus diesem Grunde werden die Fässer, in welchen man das Trinkwasser auf der See aufbewahrt, im Inneren schwach verkohlt,

Die verschiedenen Arten der Kohle unterscheiden sich hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens bedeutend von einander. Während dem Graphit und den aus Steinkohlen dargestellten Kohlen diese Eigenschaft ganz abgeht, besitzt sie die Holzkohle in hohem Grade, und zwar um so mehr, je mehr Poren sie enthält. Ganz besonders ausgezeichnet ist in dieser Beziehung die durch Glühen der Knochen dargestellte Kohle. Beim Erhitzen der Knochen in verschlossenen Räumen wird nämlich die darin enthaltene organische Substanz verkohlt, und es bleibt eine äusserst poröse Kohle, vermengt mit den erdigen Bestandtheilen der Knochen, zurück. Diese Kohle wird in den Gewerben Thierkohle oder Beinschwarz genannt.

85. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt die Kohle zu gasförmiger Kohlensäure; weit lebhafter geschieht diese Verbrennung im Sauerstoffgas. Man befestigt die Kohle an das Ende eines Eisendrahts, zündet sie an der Flamme einer Spirituslampe an, welche man mit einem Löthrohr verstärkt, und taucht sie rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, wo sie mit glänzendem Licht zu brennen fortfährt. Bei dieser Verbrennung bildet sich ein saures Gas, wie man leicht an der Röthung sieht, welche eingegossene blaue Lackmustinctur erleidet. Giesst man Kalkwasser in die Flasche, so wird dasselbe milchig, und es entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Die verschiedenen Kohlenarten sind um so weniger leicht verbrennlich, je dichter sie sind. Die Holzkohle verbrennt z. B. in der Luft; dichter Coak, namentlich der von Anthracit, verbrennt nur in einem sehr schnellen Luftstrom, wie ihn ein Blasebalg hervorbringt. Graphit und Diamant brennen in der Luft nicht fort, wenn man sie zum Glühen erhitzt, aber im Sauerstoff verbrennen sie vollständig. Auf das Ende eines thönernen Pfeifenstiels, welcher selbst an einem gebogenen Draht befestigt ist, bringt man einen kleinen Diamanten und erhitzt ihn stark mit dem Löthrohr; sobald er heftig glüht, taucht man ihn rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, worin er zu brennen fortfährt, bis er vollständig verzehrt ist. Durch Kalkwasser kann man leicht nachweisen, dass sich, wie bei der Verbrennung der gewöhnlichen Kohle, Kohlensäure gebildet hat.

Die Kohle hat eine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, und ist ausserdem nicht flüchtig; diese Eigenschaften machen sie zum Reductionsmittel sehr geeignet, weil sie fast allen anderen Körpern den Sauerstoff entzieht.

Verbindungen der Metalloïde unter einander.

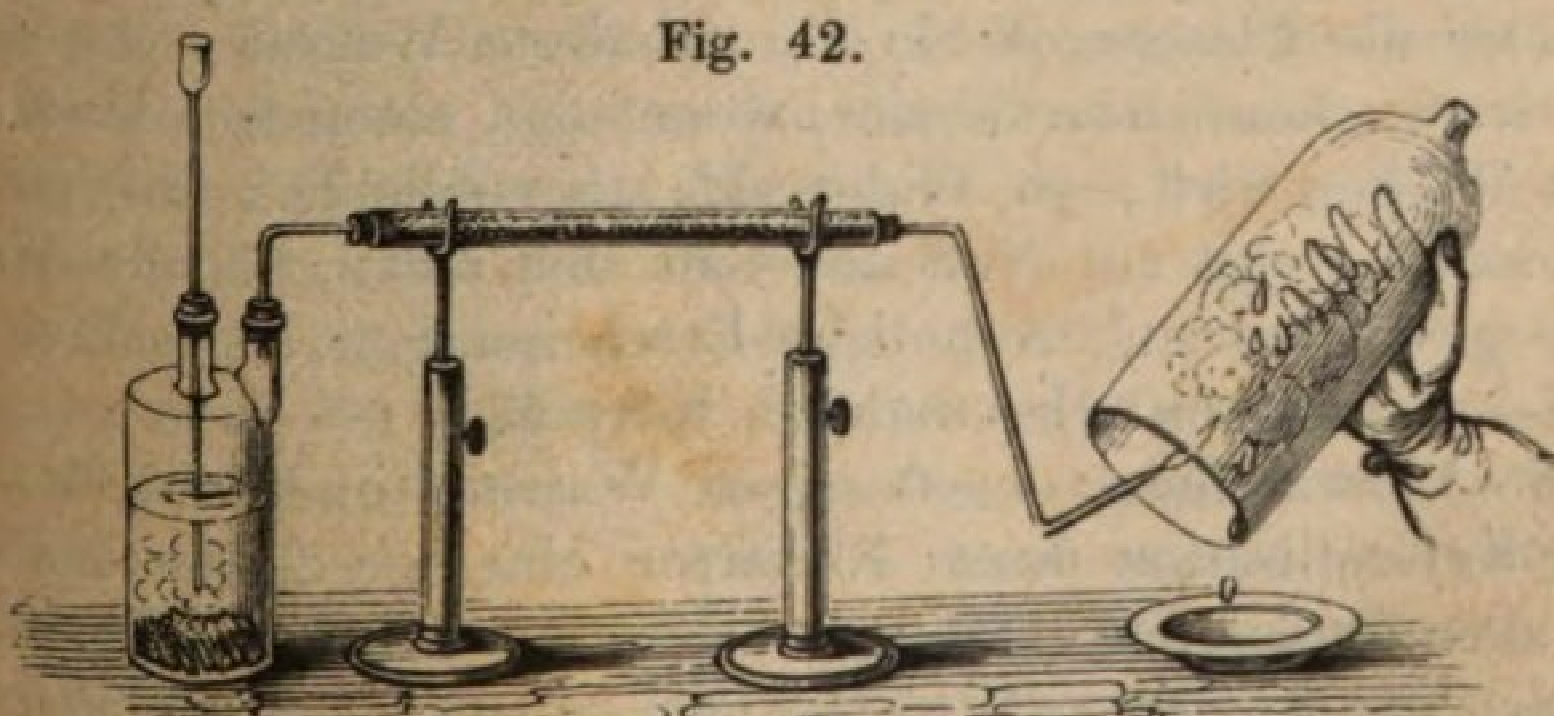
Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

86. Wir kennen drei Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff; die erste ist nichts Anderes, als das Wasser*).

Wasserstoffoxyd oder Wasser: HO.

87. Wir haben gesehen, dass beim Verbrennen des Wasserstoffs an der Luft Wasser entsteht; damit indessen der angeführte Versuch (49.) schlagend sei, ist es nothwendig, das Wasserstoffgas vor dem Verbrennen vollständig zu trocknen; unterlässt man diese Vorsicht, so könnte man annehmen, dass das auf kalten Gegenständen beim Verbrennen des Wasserstoffs sich niederschlagende Wasser von der Feuchtigkeit des Gases herrühre und aus der Flüssigkeit der Entwickelungsflasche stamme, deren Temperatur während der Einwirkung beträchtlich zunimmt. Man giebt dem Apparat die in Fig. 42 dargestellte Form. Indem man über

Fig. 42.



*) Das Wasser wurde von den Alten als eins der vier Elemente der Natur betrachtet. Erst gegen Ende des 18ten Jahrhunderts erkannte man das Wasser als eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff. Priestley beobachtete zuerst, dass beim Verbrennen von Wasserstoff in einem Glase auf Kosten von atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, sich eine gewisse Menge von Wasser auf der Wand des Gefässes niederschlägt. Die Zusammensetzung des Wassers wurde indessen zuerst auf unwiderlegliche Weise durch die fast gleichzeitigen Versuche von Watt, Cavendish und Lavoisier festgestellt.

die Flamme eine schwach geneigte tubulirte Glocke hält, rinnt das durch die Verbrennung des Wasserstoffs gebildete Wasser in Tropfen herunter und kann in einer Schale gesammelt werden. Auf diese Art kann man soviel Wasser darstellen, als man nur immer will.

88. Das reine Wasser ist geruch- und geschmacklos; in Schichten von nicht bedeutender Dicke erscheint es farblos; sehr dicke Schichten besitzen eine sehr deutliche, grünliche Farbe.

Das Wasser nimmt in der Winterkälte feste Form an; man hat zum Nullpunkte der Thermometertheilung die Temperatur gewählt, bei der diese Aenderung des Zustandes stattfindet. Bringt man in ein warmes Zimmer ein mit gestossenem Eis oder mit Schnee gefülltes Gefäss, so fängt das Eis bald an zu schmelzen, und ein in das Gefäss getauchtes Thermometer zeigt von diesem Augenblick an fortwährend dieselbe Temperatur, bis die letzten Eisstücke verschwunden sind. Diese constante Temperatur hat man als den Nullpunkt der Thermometertheilung angenommen. Man kann das Wasser aber auch unter Null erkalten, ohne dass es fest wird, und dies geschieht immer, wenn man Wasser in einem, vor jeder Erschütterung bewahrten, Gefäss langsam erkalten lässt. Man hat auf diese Weise Wasser bis -12^0 (12^0 unter Null) erkalten lassen, ohne dass es gefror; wenn man aber die Flasche, worin das erkaltete Wasser sich befindet, etwas stark stösst, oder besser, wenn man einen fremden Körper in das Wasser wirft, so bildet sich augenblicklich Eis und die Temperatur steigt auf Null und hält sich dabei, bis alles Wasser zu Eis geworden ist. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man bei dem Schmelzen aller anderen Körper.

Die Verwandlung des flüssigen Wassers in Eis ist also eine wahre Krystallisation durch Erstarren eines geschmolzenen Körpers, aber nur selten entstehen dabei deutliche Krystalle; es sind einzelne Nadeln, die sich in einander verwirren und eine durchsichtige zusammenhängende Masse bilden. Zuweilen sieht man deutliche krystallinische Formen in den kleinen Eisstücken, welche sich im schlammigen Wasser bilden. Sinkt die Temperatur der Luft unter 0^0, so nimmt das aus ihr sich abscheidende Wasser die Form von Schnee oder Reif an. Jede einzelne Schneeflocke ist aus einer grossen Anzahl regelmässig gruppirter Krystalle entstanden, deren Anordnung zeigt, dass sie dem hexagonalen Krystallsystem angehören.

Das Wasser dehnt sich beim Gefrieren aus, so dass das flüssige Wasser specifisch schwerer ist als das feste. Die festen sowohl,

als die flüssigen Körper, vergrössern in der Regel ihr Volum wenn ihre Temperatur zunimmt, sie dehnen sich aus; das flüssige Wasser macht für die ersten Grade unserer Thermometertheilung eine Ausnahme hiervon. Zwischen 0 und 4° dehnt sich das Wasser beim Erwärmen nicht aus, sondern es zieht sich zusammen; bei etwa 4° nimmt es den kleinsten Raum ein und besitzt also dabei die grösste Dichtigkeit. Bei allen Temperaturen über 4°, bis zu den höchsten, die man beobachtet hat, dehnt sich das Wasser mit steigender Wärme fortwährend aus. Man ist übereingekommen, die Dichtigkeit des Wassers bei 4° zur Einheit anzunehmen und die Dichtigkeit aller festen und flüssigen Körper darauf zu beziehen. Die Dichtigkeit des Eises wird hiernach durch 0,94 dargestellt. Die Kraft, mit welcher das Wasser beim Gefrieren sich ausdehnt, ist unwiderstehlich; sie zersprengt die dicksten Bomben. Sehr feste, aber poröse Steine springen im Winter häufig dadurch, dass das in ihren Poren enthaltene Wasser gefriert.

89. Das Wasser geht leicht in den gasförmigen Zustand über; die Temperatur, bei der dies geschieht, richtet sich nach dem Druck der Luft. Man hat am Thermometer zum zweiten festen Punkt, welcher durch 100 (in der Celsius'schen Scala) bezeichnet wird, die Temperatur angenommen, bei welcher das Wasser unter einem Drucke von 760 Millimeter Quecksilber siedet. Die Temperatur, bei der das Sieden stattfindet, nimmt mit dem Druck ab; so siedet das Wasser in dem leeren Raum einer Luftpumpe selbst unter einer Eisschicht.

Das Wasser ist daher gasförmig, sobald seine Temperatur, bei einem unter 760 Millimeter liegenden Luftdruck, 100° übersteigt. Man kann durch Versuche das Gewicht eines gewissen Raumtheils dieses Dampfes ermitteln, und es mit dem Gewicht eines gleich grossen Raumtheils atmosphärischer Luft von derselben Temperatur und unter dem nämlichen Druck vergleichen, das Verhältniss beider nennt man die Dichtigkeit des Wasserdampfs. Bestimmt man den Zahlenwerth derselben für über 100° liegende, zunehmende Temperaturen, so bemerkt man, dass von 130° an für alle höheren Temperaturen dieses Verhältniss merklich dasselbe bleibt und durch den Bruch 0,622 dargestellt werden muss. Diese Zahl nehmen wir für die Dichtigkeit des Wasserdampfes an. In gleicher Weise werden die Dichtigkeiten für andere Dämpfe ermittelt.

Das Wasser giebt an die Luft ziemlich bedeutende Dampfmengen ab, und zwar um so mehr, je weniger Wasserdampf

die Luft schon enthält, je weniger sie mit Wasserdampf gesättigt, und je höher ihre Temperatur ist. Man sagt dann, das Wasser verdunstet an der Luft.

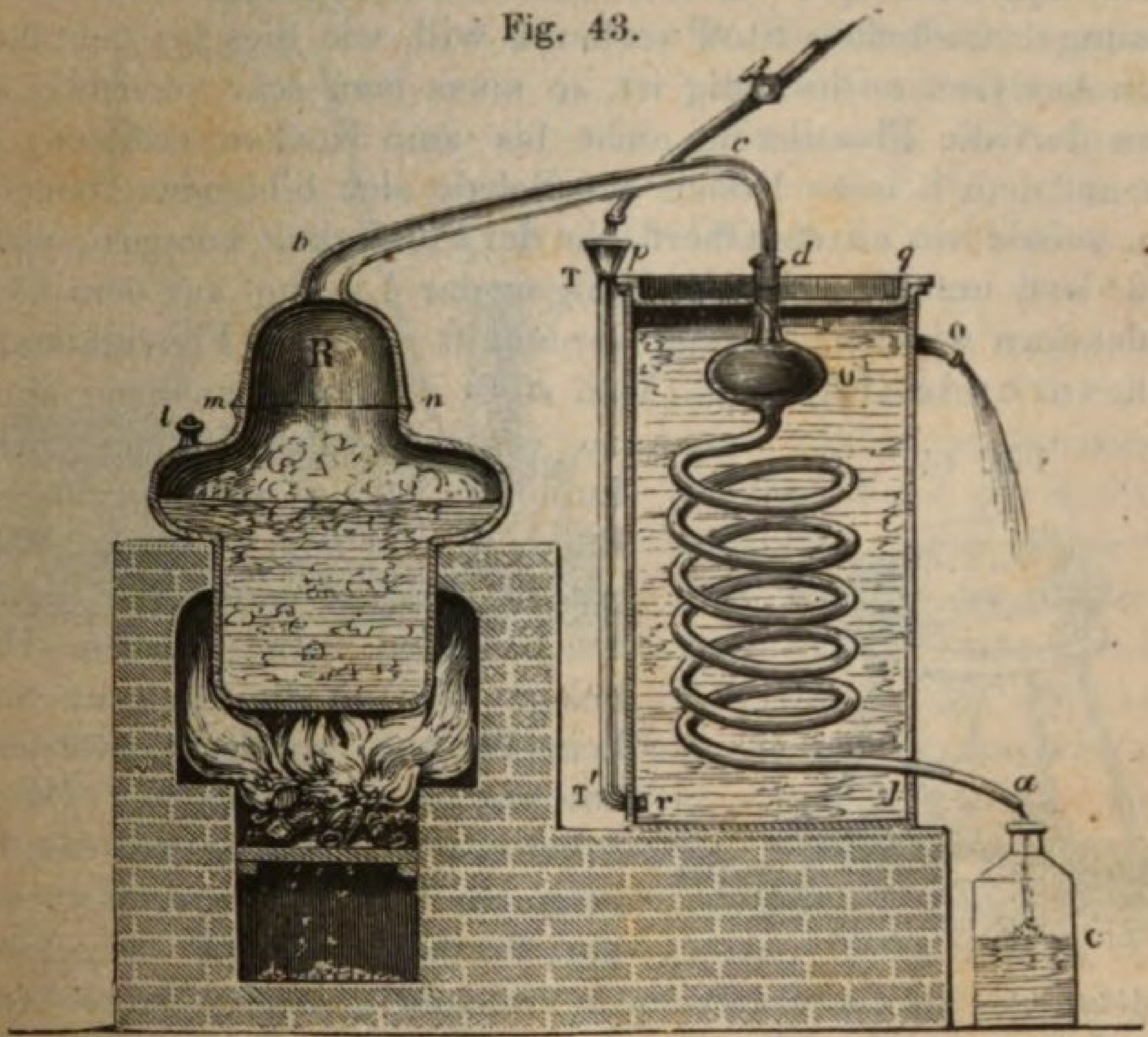
Die Luft enthält stets eine gewisse Menge von Wasserdampf; während des Winters und bei Regenwetter ist sie ihrem Sättigungspunkte nahe; an warmen Sommertagen ist sie dagegen häufig sehr entfernt davon. Gewisse Stoffe besitzen die Eigenschaft, der Luft den Wasserdampf zu entziehen, selbst wenn sie nicht damit gesättigt ist, und sich in diesem Wasser aufzulösen Diese Stoffe nennt man zerfliesslich; zu ihnen gehört: Chlorcalcium, Kali u. s. w. Andere Körper dagegen, welche Wasser enthalten, geben einen Theil ihres Wassergehalts leicht an die umgebende Luft ab, wenn diese nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, und zerfallen dabei zu Pulver; man nennt sie verwitternde Stoffe. Das schwefelsaure Natron (Glaubersalz) ist ein derartiger Körper. Wie leicht einzusehen, verwittert in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft kein einziger Körper und alle löslichen Stoffe zerfliessen darin.

Es kommt indessen zuweilen auch vor, dass Körper durch Aufnahme der Feuchtigkeit aus der Luft verwittern; es tritt dieser Fall bei krystallisirten oder geschmolzenen Stoffen ein, welche zu Wasser Verwandtschaft besitzen und damit nicht zerfliessliche Verbindungen bilden. Das geschmolzene schwefelsaure Natron nimmt aus feuchter Luft Wasser auf und zerfällt zu Pulver.

90. Das klarste Wasser der Bäche und Quellen ist kein reines Wasser, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine gewisse Menge davon in einer Schale verdampft; es bleibt stets ein merklicher Rückstand. Das Regenwasser ist fast reines Wasser; da es aber gewöhnlich, bevor man es auffängt, auf die Dächer fällt, so enthält es immer etwas von fremden Substanzen aufgelöst. Man reinigt das Wasser durch Destillation. Da man häufig grosse Mengen von destillirtem Wasser in den Laboratorien braucht, so stellt man dasselbe in grossen Apparaten dar. Der Destillirapparat (Fig. 43) besteht aus einer kupfernen Blase *A*, welche in einen aus Backsteinen gemauerten Ofen passt, und mit einem gewölbten Deckel, dem Helm *R*, versehen ist, welcher letztere in ein gebogenes, mit einem Schlangenrohr in Verbindung stehendes Rohr *b*, *c*, *d* endigt. Das Schlangenrohr befindet sich in einem grossen cylindrischen, metallenen Gefäss *p*, *q*, *r*, *j*, dem Kühlfasse, welches mit Wasser gefüllt gehalten wird; das Ende des Schlangenrohrs *a* mündet aber ausserhalb des Kühl-

fasses. Durch die Oeffnung *t* füllt man das zu destillirende Wasser in die Blase. Da das Wasser des Kühlfasses durch die

Fig. 43.



in dem Schlangenrohr sich verdichtenden Dämpfe nothwendig erwärmt wird, so muss man es von Zeit zu Zeit erneuern. Am besten bringt man einen höher gelegten Behälter mit kaltem Wasser an, und leitet dieses Wasser langsam durch die Röhre *TT'* auf den Boden des Kühlfasses. Auf diese Weise befindet sich das kalte Wasser stets in dem unteren Theil des Kühlfasses, das warme Wasser fliesst oben durch die Röhre *o* ab; der Zufluss des kalten Wassers lässt sich leicht in der Weise regeln, dass das bei *o* ausfliessende Wasser nahe 100° warm ist. Man benutzt es sogleich zur Speisung der Destillirblase, wodurch Brennmaterial erspart wird.

91. Das Wasser löst eine grosse Anzahl flüssiger und fester Körper auf, im Allgemeinen um so mehr von jedem Stoffe, je wärmer es ist, so dass eine in der Wärme mit einem Körper gesättigte Lösung bei nachherigem Erkalten nicht mehr die ganze Menge aufgelöst behalten kann, und daher ein Theil des gelösten Stoffs auskrystallisirt. Um den übrigen Theil des noch in Lösung befindlichen Stoffes zu erhalten, muss man das Wasser verdampfen.

Man bringt zu diesem Zwecke die Lösung in eine Porcellanschale, und erhitzt diese auf einigen Kohlen, oder besser über der Flamme einer Spirituslampe. Wenn man hierbei Nichts von dem in Lösung befindlichen Stoff verlieren will, wie dies bei den chemichen Analysen nothwendig ist, so muss man sehr vorsichtig sein. Man darf die Flüssigkeit nicht bis zum Kochen erhitzen, weil die auf dem heissen Boden der Schale sich bildenden Dampfblasen, sobald sie an die Oberfläche der Flüssigkeit kommen, platzen und dann unfehlbar kleine Mengen der Lösung aus dem Gefäss schleudern würden. Häufig verdampft man die Flüssigkeiten im Wasserbade (Fig. 44). Man stellt die Porcellanschale mit der zu verdampfenden Lösung auf eine kupferne Schale mit umgebogenem Rand, welche zum Theil mit Wasser gefüllt und mit einer Spirituslampe erhitzt wird. In anderen Fällen bringt man in die kupferne Schale kein Wasser, sondern erwärmt sie für sich über der Lampe. Die Porcellanschale wird in diesem Falle in einem Luftbade erhitzt, worin die Verdunstung sehr regelmässig stattfindet. In Laboratorien, in welchen man eine grosse Anzahl von Lösungen einzudampfen hat, stellt man alle Schalen auf ein grosses Sandband und erhitzt dieses mit Flammfeuer.

Fig. 44.



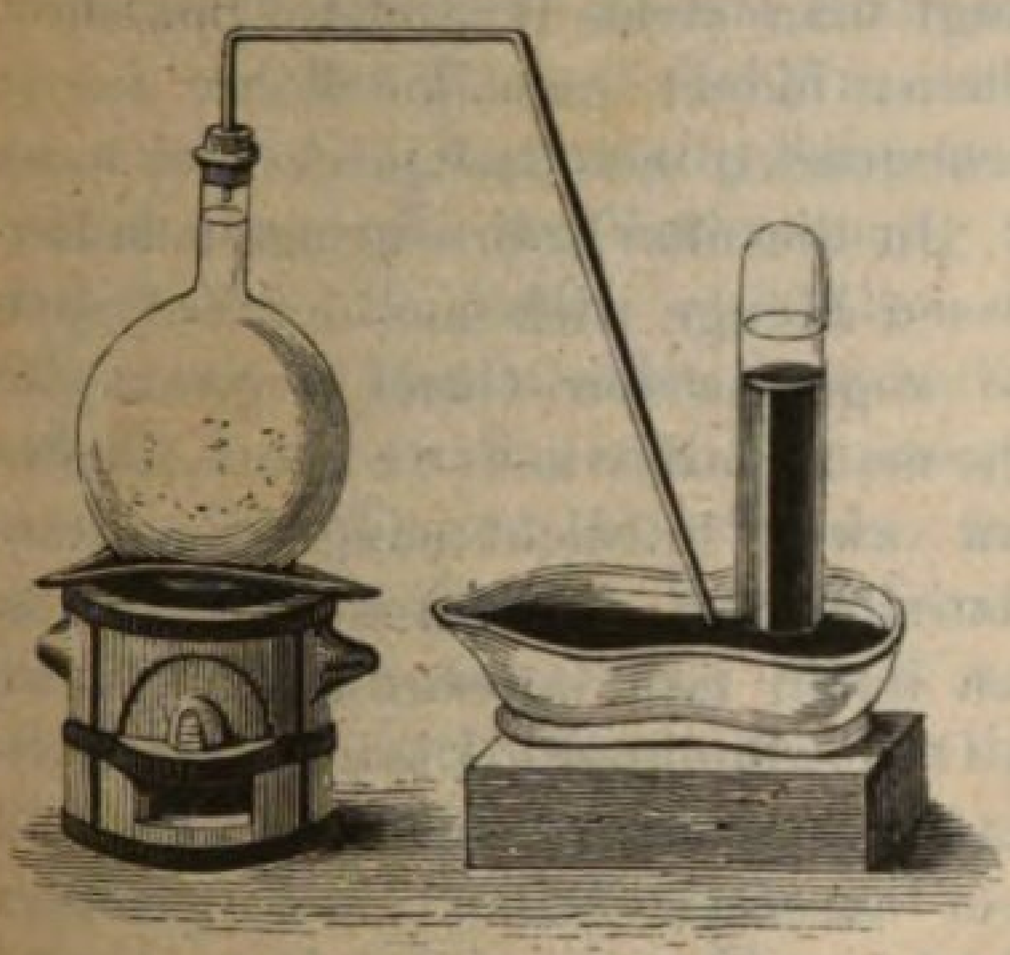
Es kommt nicht selten vor, dass man eine Lösung sehr langsam und bei niederer Temperatur eindampfen muss. Man stellt dann die Schale über ein weites Glasgefäss, welches concentrirte Schwefelsäure enthält, und deckt das Ganze mit einer Glasglocke zu. Die Schwefelsäure nimmt die Feuchtigkeit aus der Luft in dem Maasse auf, als diese von der Lösung abgegeben wird. Die Verdunstung geschieht weit rascher, wenn man die Glocke über den Teller einer Luftpumpe stellt, und sie luftleer pumpt.

92. Das Wasser löst auch Gase auf. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist um so bedeutender, je niedriger die Temperatur des Wassers und je grösser der von dem nicht absorbirten Gase auf die Lösung ausgeübte Druck ist.

Mittelst des folgenden Versuchs kann man die ganze Menge von Gas, welche das Wasser absorbirt hat, leicht bestimmen: Man füllt einen gläsernen Kolben (Fig. 45) ganz mit dem Wasser an, ebenso die Gasleitungsröhre, was leicht durch Aufsaugen geschieht, und drückt hierauf den Stopfen in den Hals des Kol-

bens; das verdrängte Wasser tritt durch die Röhre aus, und man hat hierdurch den Apparat vollständig mit Wasser angefüllt.

Fig. 45.



Das Ende der gekrümmten Röhre führt man unter eine mit Quecksilber gefüllte, in einer Quecksilberwanne *) stehende Glasglocke und erhitzt den Kolben. Wenn die Temperatur des Wassers sich 40 — 50° nähert, so sieht man zahlreiche Gasblasen an der Wand des Kolbens auftreten. Man erhöht die Temperatur des Wassers, bis es kocht, unterhält das Kochen einige Minuten und verdrängt hierbei durch den Wasserdampf die entwickelte Luft vollständig in die über Quecksilber stehende Glocke. Man misst den Raum der gesammelten Luft und vergleicht ihn mit dem des Wassers, aus dem sie erhalten wurde.

93. Das Wasser verbindet sich mit sehr vielen Stoffen. Gegen starke Säuren verhält es sich wie eine schwache Basis, gegen starke Basen im Gegentheil wie eine schwache Säure.

Das Wasser vereinigt sich auch mit vielen Salzen, wenn man diese aus wässeriger Lösung krystallisiren lässt; ein und dasselbe Salz vereinigt sich häufig mit sehr verschiedenen Mengen von Wasser, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet.

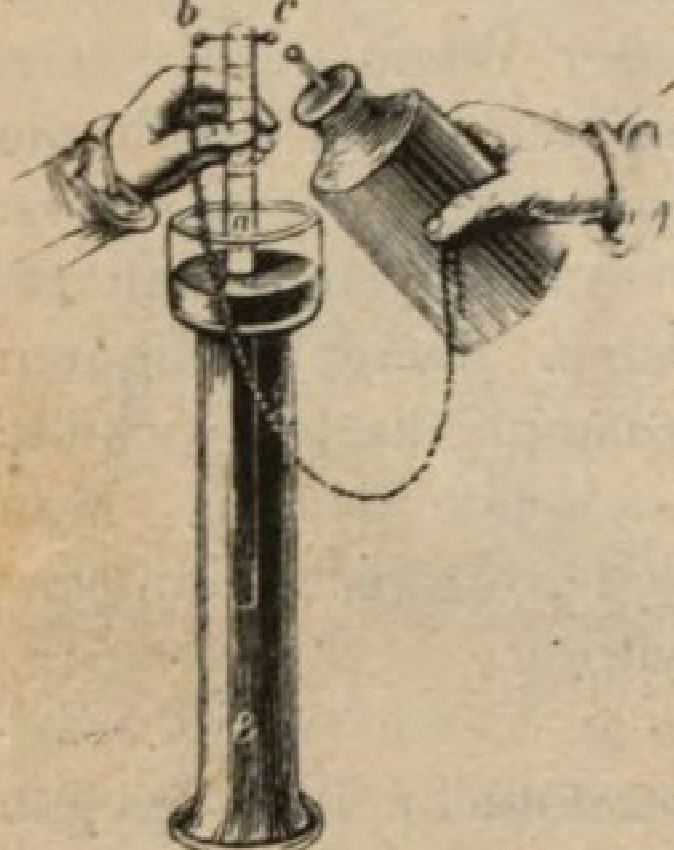
94. **Analyse des Wassers.** Zur Bestimmung des Verhältnisses, in welchem Wasserstoff- und Sauerstoffgas sich zu Wasser vereinigen, bringt man in dieselbe Glasröhre über Quecksilber gemessene Volume von Wasserstoffgas und von Sauerstoffgas und entzündet das Gemenge. Beide Gase vereinigen sich in einem gewissen Verhältniss und bilden Wasser, welches sich auf der Wand der Glasröhre verdichtet. Von demjenigen der beiden Gase, welches im Ueberschuss vorhanden war, bleibt eine gewisse Menge übrig, die man misst, und man erkennt hieraus, in

*) Die in Fig. 45 dargestellte Quecksilberwanne ist ein kleines Porcellangefäss, welches eine ausgeschnittene Bank enthält, worauf man die Glocke stellt.

welchem Verhältniss beide Gase mit einander in Verbindung getreten sind.

Man misst die Gase in einer nach gleichen Raumtheilen eingetheilten Röhre; zuerst bringt man etwas Wasserstoffgas hinein, und misst das Volum desselben, indem man die Röhre in der Quecksilberwanne so weit herabdrückt, dass das Quecksilber aussen und innen gleich hoch steht. In dieselbe Röhre bringt man hierauf etwas Sauerstoffgas, dessen Menge sich aus der Volumvermehrung des in der Röhre abgesperrten Gases ergiebt. Die Glasröhre *a* (Fig. 46), welche man Eudiometer nennt, ist oben von zwei luftdicht eingeschmolzenen Platindrähten *b c* durchbohrt, welche sich innen fast berühren, und aussen in Oesen endigen. Die eine Oese *b* verbindet man durch eine kleine Kette mit dem äusseren Beleg einer geladenen Leydener Flasche, die andere *c* berührt man mit dem Knopfe der Flasche. Zwischen den beiden Platindrähten springt alsdann ein elektrischer Funke über, welcher das Knallgas entzündet.

Fig. 46.



In dem Momente der Entzündung entsteht eine beträchtliche Hitze, so dass die Gase bedeutend ausgedehnt werden; das Gasgemenge darf daher das Eudiometer nur zur Hälfte anfüllen, indem sonst unfehlbar ein Theil desselben aus der Röhre geschleudert würde. Um diesen Verlust noch sicherer zu vermeiden, presst man die Röhre im Momente der Entzündung mit dem offenen Ende stark gegen eine dicke Kautschukplatte. Sobald die Wärme nachlässt, verdichtet sich das entstandene Wasser zu flüssigen Tröpfchen auf der Wand der Glasröhre und nimmt alsdann einen 2000mal kleineren Raum ein, als die Gase, aus denen es entstanden ist. Die Spannung nimmt also ab, und nach Wegnahme der Kautschukplatte steigt daher das Quecksilber in dem Eudiometer in die Höhe.

Wenn das Gasgemenge vollständig verschwindet, so waren Sauerstoff- und Wasserstoffgas gerade in dem zur Bildung von Wasser erforderlichen Verhältniss vorhanden; dies geschieht, wenn mit 1 Volum Sauerstoffgas genau 2 Volume Wasserstoffgas gemengt waren. Gewöhnlich wird eines von beiden Gasen im Ueberschuss zugesetzt worden sein; man misst nach dem vollständigen Erkalten das Volum des Rückstandes, und ermittelt

seine Natur hierauf durch Annäherung eines brennenden Hölzchens; entzündet sich das Gas, so besteht der Rückstand aus Wasserstoffgas.

Gesetzt man habe in das Eudiometer gebracht:

100 Raumtheile Wasserstoffgas,
75 Raumtheile Sauerstoffgas,

so wird man nach der Verbrennung 25 Raumtheile Sauerstoffgas übrig finden. Es haben sich also die 100 Raumtheile Wasserstoffgas mit 50 Raumtheilen Sauerstoffgas, oder 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff vereinigt.

95. Das Wasser entsteht also durch Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff; es lässt sich hieraus leicht die Zusammensetzung des Wassers in Gewichtstheilen herleiten, da wir die Dichtigkeiten der beiden Gase kennen. Wenn 1 Volum Luft 1,000 wiegt, so wiegt:

1 Vol. Sauerstoffgas		1,1056
2 Vol. Wasserstoffgas	$2 \times 0,0692 =$	0,1384
das entstandene Wasser	. . .	1,2440.

Die in 100 Grammen Wasser enthaltenen Mengen von Wasserstoff- und Sauerstoffgas berechnet man aus den Proportionen:

$$1,2440 : 1,1056 = 100 : x,$$
woraus $x = 88,87$;
$$1,2440 : 0,1384 = 100 : y,$$
woraus $y = 11,13$,

100 Theile Wasser enthalten also: 11,13 Wasserstoff
und 88,87 Sauerstoff
100,00.

Wenn nun 2 Volume Wasser sich mit 1 Volum Sauerstoff verbinden, so fragt es sich, wie gross ist das Volum des hierbei entstandenen Wasserdampfes? Würde hierbei nur 1 Volum Wasserdampf entstehen, so wäre die Dichtigkeit des Wasserdampfes 1,244. Durch directe Versuche hat man aber die Dichtigkeit des Wasserdampfes kleiner, nämlich gleich 0,622 gefunden, woraus folgt, dass 2 Volume Wasserstoff bei ihrer Vereinigung mit 1 Volum Sauerstoff nicht 1, sondern 2 Volume Wasserdampf gebildet haben.

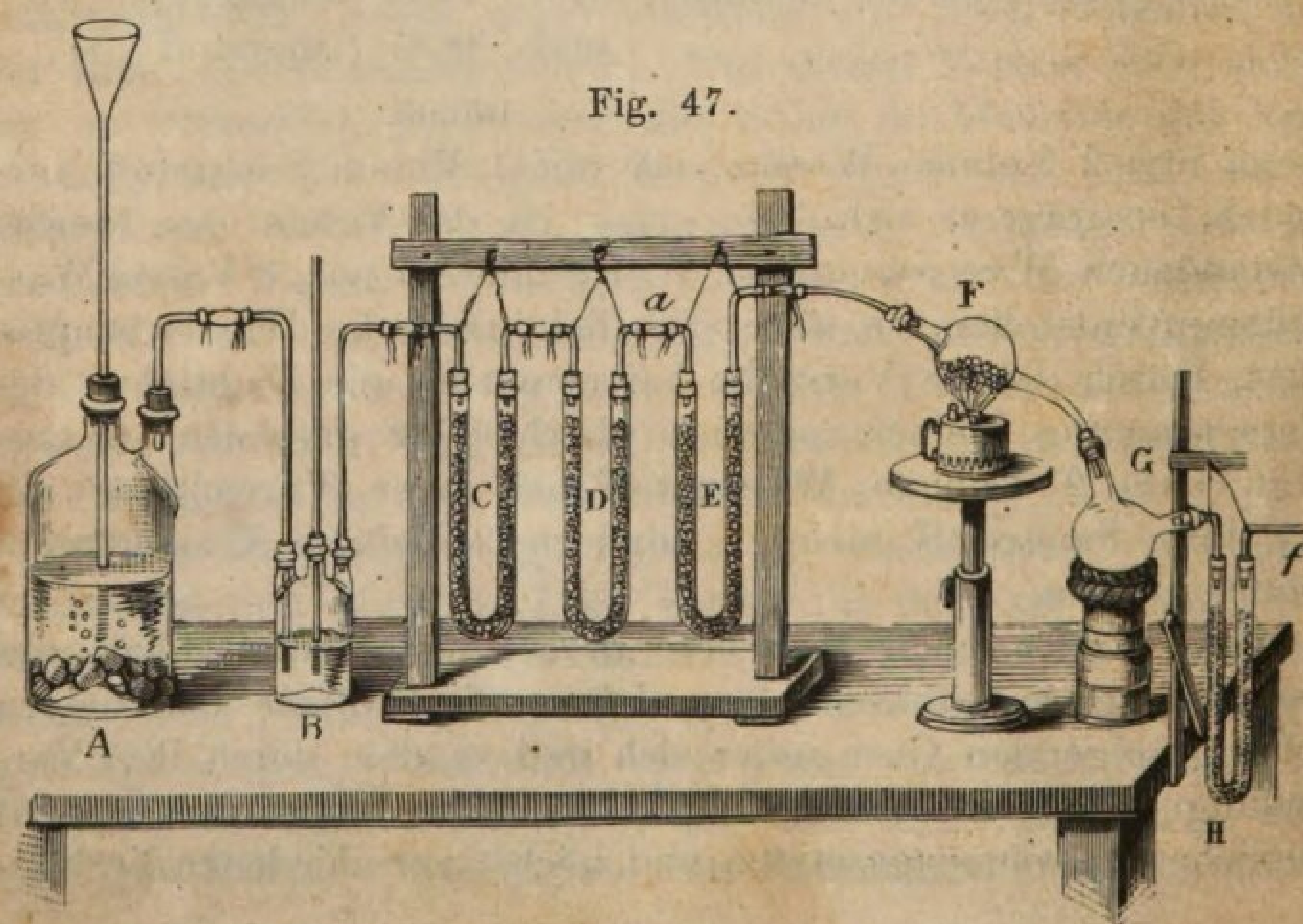
96. Wir machen hier besonders auf die Einfachheit des Verhältnisses aufmerksam, in welchem die Volume der beiden sich vereinigenden Gase unter sich und zu dem durch ihre Verbindung gebildeten Wasserdampf stehen, statt der eben so gut möglichen zusammengesetzten und höchst verschiedenen Verhält-

nisse, welche hätten stattfinden können. Dies ist keineswegs einem zufälligen Umstande zuzuschreiben, sondern auch bei der Verbindung der anderen einfachen Gase werden wir ähnliche einfache Verhältnisse antreffen. Die genaue Untersuchung dieser Verbindungen hat zu der Auffindung des Naturgesetzes *) geführt: Zwei einfache Gase verbinden sich immer nach einfachen Raumverhältnissen, und das Volum der dabei entstehenden Verbindung steht, im Gaszustande, in sehr einfachem Verhältniss zu der Summe der in Verbindung getretenen Gase.

97. Man hat noch eine andere Methode zur unmittelbaren Bestimmung der Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff, die sich mit einander zu Wasser verbinden, angewandt, die einer noch grösseren Genauigkeit fähig ist, als die eudiometrische. Es giebt einige Metalloxyde, welche beim Erhitzen mit Wasserstoffgas diesem ihren Sauerstoff abtreten, und sich wieder in Metall verwandeln; der Sauerstoff verbindet sich hierbei mit dem Wasserstoff zu Wasser, das man aufsammeln und wägen kann. Die Gewichtsabnahme des Metalloxyds zeigt die Menge des in Verbindung getretenen Sauerstoffs an; zieht man diese von dem Gewicht des erhaltenen Wassers ab, so erhält man das Gewicht des Wasserstoffs.

Bei diesem Versuch muss man reines und vollkommen ausgetrocknetes Wasserstoffgas anwenden; man stellt es in dem Fig. 47 abgebildeten Apparate dar.

Fig. 47.



*) Dasselbe wurde von Gay-Lussac entdeckt.

Das käufliche Zink ist niemals rein; es enthält immer etwas Kohle in Verbindung, und zuweilen Spuren von Arsen und Schwefel. Löst man dieses Zink in verdünnter Schwefelsäure auf, so vereinigt sich eine sehr kleine Menge des Wasserstoffs mit Kohlenstoff zu einer ölartigen, sehr widrig riechenden Verbindung, welche der ganzen Masse des entwickelten Gases einen unangenehmen Geruch mittheilt. Auch Arsen und Schwefel verbinden sich mit Wasserstoff zu gasförmigen Stoffen. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, leitet man das Gas, nachdem es die Waschflasche *B* passirt hat, durch verschiedene, mit Bimssteinstücken gefüllte, U-förmige Röhren, deren erste *C* concentrirte Kalilauge, *D* Sublimatlösung, *E* aber concentrirte Schwefelsäure enthält, durch welche das Gas vollständig getrocknet wird. Zum Verbrennen des Wasserstoffs wendet man Kupferoxyd an, das man in einen zweihalsigen Kolben *F* von schwer schmelzbarem Glas bringt. Dieser Kolben steht mit einer Vorlage *G* in Verbindung, worin der grösste Theil des bei dem Versuch entstandenen Wassers sich absetzt; hierauf folgt eine mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein gefüllte Röhre *H*, worin die letzten Spuren von Wasser zurückgehalten werden.

Vor dem Versuch wägt man mit der grössten Sorgfalt zuerst den leeren, gut ausgetrockneten Kolben *F*, und hierauf denselben nochmals, nachdem er mit trocknem Kupferoxyd angefüllt worden ist. Der Unterschied beider Wägungen giebt die Menge des Kupferoxyds an. Man wägt ferner die Vorlage *G* und die Röhre *H*. Nachdem der Apparat hergerichtet ist, entwickelt man einen langsamen Strom von Wasserstoffgas, und lässt ihn längere Zeit anhalten, um die Luft vollständig aus dem Apparat zu verdrängen. Ist dieses geschehen, so erwärmt man den Kolben *F* mit einer Spirituslampe; sehr bald fängt die Verbrennung des Wasserstoffs durch den Sauerstoff des Kupferoxyds an und das Wasser rinnt tropfenweise in der Vorlage *G* herunter; die letzten Antheile des entstandenen Wassers werden in der Röhre *H* verdichtet, durch welche das überschüssige Wasserstoffgas streicht, ehe es in die Luft austritt. Man setzt den Versuch so lange fort, bis das Kupferoxyd vollständig in metallisches Kupfer zurückgeführt worden ist, lässt den Kolben *F* in dem fortdauernden Strom von Wasserstoff erkalten, und nimmt hierauf den Theil des Apparates weg, welcher sich links von dem Kautschukrohr *a* befindet. Die Kolben *G*, *F* und die Röhre *H* sind jetzt mit Wasserstoffgas gefüllt, und wenn man sie sogleich wägen wollte, so würde der Unterschied zwischen ihrem früheren

Gewicht und ihrem jetzigen nicht nur von den bei der Zersetzung entstandenen Stoffen herrühren, sondern auch ausserdem von dem Unterschied in dem Gewicht der Luft, womit der Apparat anfangs gefüllt war, und dem des Wasserstoffs, welcher ihre Stelle eingenommen hat, abhängen. Bevor man zur Wägung schreitet, muss man daher den Apparat wieder wie früher mit atmosphärischer Luft füllen.

Die genauesten, nach dieser Methode ausgeführten Versuche haben ergeben, dass das Wasser in 100 Theilen enthält:

Wasserstoff	11,11
Sauerstoff	88,89
	100,00.

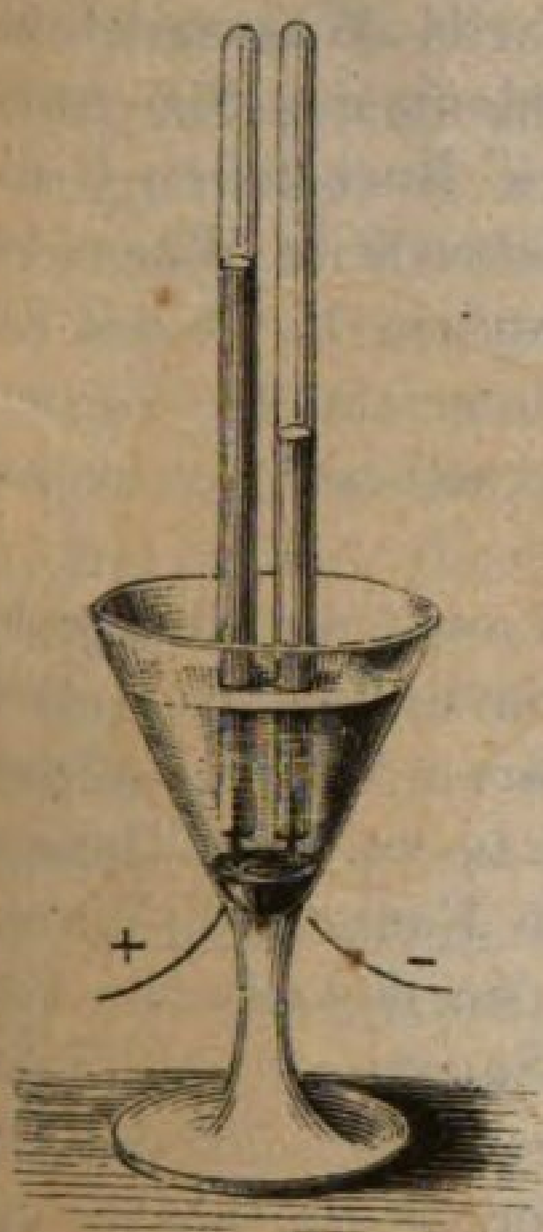
98. In dem eben beschriebenen Versuch, so wie auch in dem mit dem Eudiometer ausgeführten, wurde die Zusammensetzung des Wassers dadurch ermittelt, dass man die Raum- oder Gewichtstheile der in Verbindung tretenden einzelnen Stoffe bestimmte; man führt also das aus, was man die Synthese des Wassers nennt. Die Zusammensetzung der Stoffe wird aber häufig auf umgekehrtem Wege bestimmt. Man nimmt die schon gebildeten Verbindungen und zersetzt sie in der Weise, dass man das Gewicht der einzelnen Elemente ermitteln kann, indem man diese entweder wirklich für sich darstellt, oder auch in andere Verbindungen von bekannter Zusammensetzung überführt. Man führt hierdurch die Analyse einer Verbindung aus.

In 46. wurde ein Versuch beschrieben, in welchem Wasser durch ein glühendes, mit metallischem Eisen gefülltes Porcellanrohr geleitet und hierdurch zersetzt wird. Wenn man hierbei das Volum des frei gewordenen Wasserstoffgases misst, und das Gewicht desselben berechnet; wenn man auf der anderen Seite das Gewicht des an das Eisen getretenen Sauerstoffs ausmittelt, indem man die Röhre vor und nach dem Versuch wägt: so lässt sich auch hieraus die Zusammensetzung des Wassers berechnen; man hat auf diese Weise das Wasser analysirt. Dieser Versuch lässt aber nicht so grosse Genauigkeit zu, als die früheren.

Die Zusammensetzung des Wassers lässt sich auf analytischem Wege, mittelst der Volta'schen Säule genau bestimmen. Taucht man in schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser die beiden, in Platindrähten endigenden, Pole einer Volta'schen Säule, so sieht man längs der beiden Drähte Gasblasen aufsteigen. Man kann dieses Gas in zwei getrennten Glasröhren auffangen, und findet hierbei, dass das an dem positiven Pol ausgeschiedene Gas Sauerstoffgas, das an dem negativen Pol Wasser-

stoffgas ist, und zwar ist das Volum des letzteren Gases doppelt so gross, als das Volum des ersteren. Man stellt diesen Versuch gewöhnlich mittelst des in Fig. 48 abgebildeten Apparates an.

Fig. 48.



Ein Standglas wird an der Seite mit zwei feinen Löchern durchbohrt, durch welche man zwei Platindrähte steckt, die man mit etwas Mastix einkittet; das Gefäss füllt man hierauf mit angesäuertem Wasser und stellt über jeden der beiden Platindrähte eine kleine graduirte Glasröhre. Die Zersetzung des Wassers wird nun leicht bewirkt, wenn man die Platindrähte mit den beiden Polen der Volta'schen Säule in Verbindung setzt. Der Zusatz von Säure zum Wasser geschieht in der Absicht, um die Leitungsfähigkeit des Wassers für Elektricität zu vergrössern, wodurch seine Zersetzung erleichtert wird.

Man wendet die synthetische oder die analytische Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von Verbindungen an, je nachdem die eine oder die andere in dem speciellen Fall leichter ausführbar ist, oder genauere Resultate liefert.

99. Häufig drückt man die Zusammensetzung des Wassers auf eine andere Weise aus; statt nämlich zu fragen, wie viel Wasserstoff und wie viel Sauerstoff in 100 Theilen Wasser enthalten sind, sucht man, wie viel Sauerstoff nothwendig ist, um sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff zu Wasser zu vereinigen, und man findet so, dass

1 Theil Wasserstoff sich mit
8 Theilen Sauerstoff verbindet und
9 Theile Wasser bildet.

Die Mengen 1 Wasserstoff, 8 Sauerstoff, werden **äquivalente Gewichte**, oder **chemische Aequivalente** genannt; man ist **übereingekommen**, die Zahl 9 das **Aequivalent des Wassers** zu nennen: die Menge nämlich, welche 1 Gewichtstheil Wasserstoff und daher 8 Gewichtstheile Sauerstoff enthält. In ähnlicher Weise lassen sich die Raumverhältnisse, nach welchen Wasserstoff und Sauerstoff sich mit einander verbinden, bezeichnen; da 1 Volum Sauerstoff sich mit 2 Volumen Wasserstoff vereinigt, so sagt man, dass das **Aequivalentvolum** des Sauerstoffs gleich 1, das des Wasserstoffs gleich 2 ist. Nach

dieser Annahme ist das Aequivalentvolum des Wasserdampfes gleich 2, weil man 2 Volume Wasserdampf nehmen muss, um 2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff zu haben.

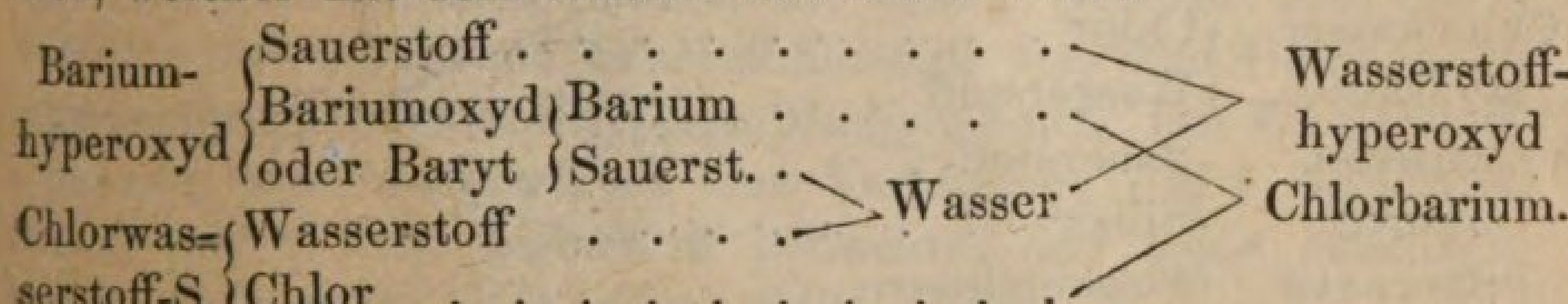
Man wendet den Buchstaben H zur Bezeichnung des Aequivalents des Wasserstoffs, d. h. 1 Gewichtstheils Wasserstoff an; in ähnlicher Weise drückt man das Aequivalent des Sauerstoffs, oder 8 Gewichtstheile Sauerstoff durch den Buchstaben O aus. Das Aequivalent des Wassers, oder 9 Gewichtstheile Wasser bezeichnet man durch HO. Durch die Buchstaben H, O und HO wird also nicht nur die Natur der Körper bezeichnet (32.), sondern ausserdem auch gewisse Gewichte derselben, welche man ihre Aequivalente nennt.

100. Wir haben (60.) angeführt, dass man die Menge des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffgases durch die Menge des durch dasselbe verbrennbaren Wasserstoffgases ausmitteln könne. Nehmen wir in der That an, man habe in ein Eudiometer 100 Raumtheile Luft und 75 Raumtheile Wasserstoffgas gebracht und das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet, so wird sich sämmtlicher Sauerstoff mit einem Theil des hinzugebrachten Wasserstoffs vereinigt haben; das entstandene Wasser schlägt sich in flüssiger Form nieder und nimmt einen, im Verhältniss zu dem seiner gasförmigen Bestandtheile verschwindend kleinen Raum ein, so dass derselbe vernachlässigt werden kann. Es bleibt also nach der Verbrennung nur noch der Stickstoff der Luft, und der überschüssig zugesetzte Wasserstoff in Gasform zurück. Zieht man das übrig gebliebene Gasvolum von der Summe der Volume der Luft und des Wasserstoffs, welche man früher gemessen hatte, ab, so erhält man hierdurch das Volum des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zusammengenommen, die sich unter Bildung von Wasser vereinigt haben. Von letzterem Volum beträgt aber der Sauerstoff $^1/_3$ und der Wasserstoff $^2/_3$. In dem angeführten Beispiele würde das Volum des nach der Verbrennung rückständigen Gases 112,3 Raumtheile betragen; es sind also 62,7 Raumtheile Gas verschwunden, und $^1/_3$ hiervon = 20,9 stellt die in 100 Raumtheilen Luft enthaltene Menge von Sauerstoff dar.

Wasserstoffhyperoxyd: HO_2.

101. Der Wasserstoff kann sich noch mit einer grösseren Menge von Sauerstoff verbinden, als mit welcher er in dem Wasser vereinigt ist; diese zweite Verbindung hat den Namen Was-

serstoffhyperoxyd*) oder oxydirtes Wasser erhalten. Wir haben (39.) gesehen, dass das Manganhyperoxyd sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Sauerstoff in Manganoxydul verwandelt, welches letztere mit der Schwefelsäure sich vereinigt. Andere Hyperoxyde erleiden schon in der Kälte und mit verdünnten Säuren eine ähnliche Zersetzung; in diesem Falle entweicht aber der Sauerstoff nicht, sondern bleibt in Verbindung mit Wasser. Dies geschieht z. B. bei den Hyperoxyden des Bariums, Strontiums und Kaliums; gewöhnlich wendet man Bariumhyperoxyd an. Man rührt dasselbe in einem Porcellanmörser mit Wasser zu einem flüssigen Brei an, und bringt diesen allmälig in eine Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure mit 3 Thln. Wasser, die sich in einer Porcellanflasche befindet, und fortwährend mit einem Glasstab umgerührt wird. Das Bariumhyperoxyd löst sich ohne Gasentwickelung auf, es entsteht Chlorbarium, Wasser und Sauerstoff, welcher mit dem Wasser verbunden bleibt.

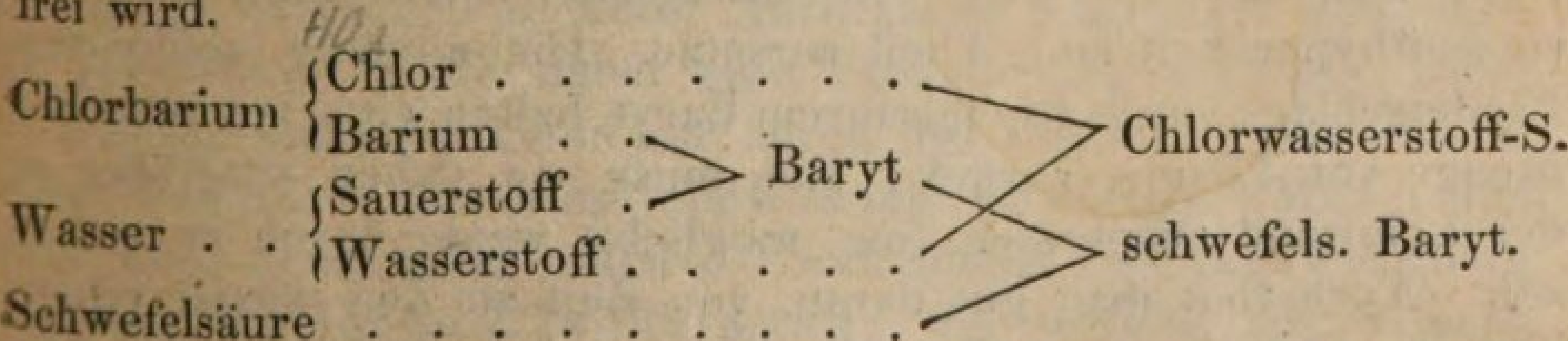


Die mit einander in Verbindung gebrachten Stoffe sind Bariumhyperoxyd, welches die Formel BaO_2 besitzt, und Chlorwasserstoffsäure, die wir HCl schreiben; durch die Umsetzung entsteht hieraus Chlorbarium und Wasserstoffhyperoxyd, welches, wie wir sogleich sehen werden, die Formel HO_2 besitzt. Die Zersetzung lässt sich daher durch die Gleichung:

$$BaO_2 + HCl = BaCl + HO_2$$

darstellen.

Wenn die Chlorwasserstoffsäure nahezu mit Baryt gesättigt ist, so versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, welche das Barium als unlöslichen schwefelsauren Baryt niederschlägt, während in der Flüssigkeit wieder Chlorwasserstoffsäure frei wird.



*) Das Wasserstoffhyperoxyd wurde 1818 von Thénard entdeckt.

$$BaCl + HO + SO_3 = BaO . SO_3 + HCl.$$

Zuletzt setzt man die Schwefelsäure tropfenweise zu, um keinen Ueberschuss davon zu haben; man trennt den schwefelsauren Baryt von der Flüssigkeit durch feine Leinwand, auf welcher derselbe zurückbleibt, während die durchlaufende Flüssigkeit wieder die anfängliche Menge von Säure enthält, ausserdem aber noch eine gewisse Menge von Wasserstoffhyperoxyd. Man kann daher diese Lösung, so wie zu Anfang, mit einer neuen Menge von Bariumhyperoxyd zusammenbringen, und den gelösten Baryt abermals mit Schwefelsäure fällen, worauf die Flüssigkeit doppelt so viel Wasserstoffhyperoxyd enthält als zu Anfang. Hat man dieses Verfahren mehrmals wiederholt, so enthält die Lösung sehr viel Wasserstoffhyperoxyd, ausserdem aber noch Chlorwasserstoffsäure, welche man in folgender Weise entfernen kann. Man bringt nämlich schwefelsaures Silberoxyd allmälig hinzu, wobei Chlorsilber sich niederschlägt, während die Flüssigkeit Schwefelsäure aufnimmt.

Chlorwasserstoffsäure { Chlor } Chlorsilber.
{ Wasserstoff } Wasser.
schwefelsaures Silberoxyd { Sauerstoff } Wasser.
{ Silber } Chlorsilber.
{ Schwefelsäure.

$$AgO . SO_3 + HCl = AgCl + SO_3 + HO.$$

Die aufgelöste Schwefelsäure wird durch eine Lösung von Baryt niedergeschlagen, die man tropfenweise und in der genau erforderlichen Menge zusetzt. Man filtrirt die Flüssigkeit nochmals und verdunstet sie, indem man sie über ein grosses Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure stellt, und dieses unter eine luftleer gemachte Glocke bringt. Man kann die Lösung hierdurch sehr stark concentriren, oder selbst vollkommen reines Wasserstoffhyperoxyd darstellen.

Wenn die Operation gut gelingen soll, so darf man die Vorsicht nicht unterlassen, das Gefäss, worin man die Säure mit dem Bariumhyperoxyd zusammenbringt, mit Eis zu umgeben, damit sich nicht in Folge von eintretender Erwärmung das Wasserstoffhyperoxyd zum Theil zersetze. Die allmälig abfiltrirten Niederschläge von schwefelsaurem Baryt halten eine beträchtliche Menge von Lösung zurück; man muss sie daher sorgfältig in der Leinwand auspressen, um möglichst wenig davon zu verlieren. Auch thut man gut daran, von Zeit zu Zeit wieder einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen, zum Ersatz für die bei den verschiedenen Operationen verloren gegangene.

Das möglichst concentrirte Wasserstoffhyperoxyd ist eine farblose Flüssigkeit, von syrupartiger Consistenz, welche einen eigenthümlichen Geruch besitzt. Ihr specif. Gewicht ist 1,453. Sie konnte bei keiner Temperatur in den festen Zustand übergeführt werden. Diese Flüssigkeit ist sehr wenig beständig und zersetzt sich bei einer Temperatur von 15 — 20° freiwillig; erwärmt man sie, so tritt eine sehr rasche Zersetzung, zuweilen selbst eine Explosion ein. Die Lösung von Wasserstoffhyperoxyd in Wasser ist etwas beständiger und zersetzt sich noch nicht, wenn man sie auf 40 — 50° erwärmt.

Durch die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds ist die Analyse desselben sehr einfach. Man wägt eine gewisse Menge davon ab, löst sie in Wasser auf, kocht die Lösung und sammelt das entwickelte Sauerstoffgas auf. Man findet nun, dass die Menge des bei dieser Zersetzung frei werdenden Sauerstoffs genau eben so gross ist, als die Menge des in dem rückbleibenden Wasser enthaltenen Sauerstoffs, dessen Gewicht man durch Abziehen der erhaltenen Sauerstoffmenge von dem Gewicht des angewandten Wasserstoffhyperoxyds berechnet. Das Wasserstoffhyperoxyd muss demnach als eine Verbindung von 1 Aeq. Wasserstoff mit 2 Aeq. Sauerstoff betrachtet und seine chemische Formel muss durch HO_2 dargestellt werden.

Da die Lösungen des Wasserstoffhyperoxyds beständiger sind, wenn sie etwas Chlorwasserstoffsäure enthalten, so lässt man gewöhnlich eine kleine Menge dieser Säure darin, wenn man sie aufbewahren will.

Das Wasserstoffhyperoxyd giebt an viele Stoffe leicht Sauerstoff ab; es oxydirt manche Metalloxyde zu Hyperoxyden, entfärbt die Lackmustinctur ähnlich wie Chlor und erzeugt auf der Haut weisse Flecken.

In Berührung mit manchen Körpern zeigt das Wasserstoffhyperoxyd sehr merkwürdige Erscheinungen. Bringt man zu Wasserstoffhyperoxyd feinzertheiltes Gold, Platin oder Silber, oder auch gewisse Metalloxyde, wie Manganhyperoxyd, Bleioxyd u. s. w., so entwickelt es unter Aufbrausen Sauerstoff, ohne dass die zugesetzten Stoffe dabei eine Veränderung erleiden. Diese Substanzen scheinen daher nur durch ihre Berührung zu wirken, ohne dass eine chemische Einwirkung stattfindet. Man nennt diese noch nicht völlig erklärte Erscheinung **Contactwirkung** oder **katalytische Erscheinung**; wir werden später noch mehrere derartige Fälle kennen lernen. Es ist zu bemerken, dass diese festen Stoffe um so lebhafter einwirken, je feiner sie

zertheilt sind, und dass die Sauerstoffentwickelung von ihrer Oberfläche aus stattfindet.

Setzt man zu dem Wasserstoffhyperoxyd, wenn es in Folge des Erwärmens sich in lebhafter Zersetzung befindet, einige Tropfen Schwefelsäure, so hört die Gasentwickelung augenblicklich auf, fängt aber sogleich wieder an, sobald man die Säure mit einer Basis sättigt. Salze bewirken die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds nicht.

Einige leicht reducirbare Metalloxyde, wie Silberoxyd, Goldoxyd oder Platinoxyd, bieten noch eine besondere Erscheinung dar, wenn man sie mit Wasserstoffhyperoxyd zusammenbringt; in diesem Falle wird nicht nur das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt, sondern die Oxyde selbst verlieren ihren Sauerstoff und werden zu Metallen reducirt.

Setzt man zu Wasserstoffhyperoxyd verdünnte Schwefelsäure und hierauf Manganhyperoxyd, so verlieren beide Oxyde 1 Aeq. Sauerstoff, so dass Wasser und schwefelsaures Manganoxydul entstehen. Ist auf 1 Aeq. Wasserstoffhyperoxyd mehr als 1 Aeq. Manganhyperoxyd vorhanden, so wird doch nur 1 Aeq. des letzteren zersetzt, und der Ueberschuss bleibt unverändert.

Die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds in Gegenwart von Manganhyperoxyd bietet ein einfaches Mittel dar, den Gehalt einer Lösung an Wasserstoffhyperoxyd annähernd zu bestimmen. Man füllt eine graduirte Röhre mit Quecksilber an, lässt mittelst einer Pipette eine kleine Menge der Lösung darin aufsteigen und bemerkt sich die Anzahl der davon eingenommenen Theilstriche. Man bringt hierauf in Filtrirpapier gewickeltes gepulvertes Manganhyperoxyd hinzu, worauf sogleich die Zersetzung beginnt. Aus dem Volum des entwickelten Sauerstoffs, verglichen mit dem Volum der angewandten Lösung, ergiebt sich leicht der Gehalt derselben an Wasserstoffhyperoxyd.

O z o n.

102. Wenn man Wasser durch den galvanischen Strom zerlegt und die dabei frei werdenden Gase gesondert auffängt, so zeigt das Sauerstoffgas einen eigenthümlichen Geruch und verschiedene Eigenschaften, welche dem auf andere Weise bereite-

ten Sauerstoff nicht zukommen. So scheidet es aus Jodkalium Jod aus, wie man daraus ersieht, dass ein Gemenge von Stärkekleister und Jodkalium durch dieses Sauerstoffgas intensiv blau gefärbt wird. Feuchtes Silber wird in dem Gas geschwärzt, was daher rührt, dass sich das Silber mit dem Sauerstoff zu Silberhyperoxyd vereinigt. Leitet man das durch den galvanischen Strom aus Wasser entwickelte Gas durch Jodkaliumlösung, so bemerkt man, dass die Menge des ausgeschiedenen Jods im Verhältniss zu der Gasmenge nur sehr gering ist, und das mit Jodkalium behandelte Sauerstoffgas zeigt sich von gewöhnlichem Sauerstoff nicht verschieden. Es ergiebt sich hieraus, dass die Hauptmasse des an dem positiven Pol ausgeschiedenen Gases aus Sauerstoffgas besteht, dem nur eine kleine Menge eines anderen Stoffes beigemengt ist, welcher die oben angeführten, von denen des Sauerstoffs verschiedenen Eigenschaften besitzt. Man hat diesen durch seinen intensiven Geruch leicht zu entdeckenden Stoff Ozon (von ὄζειν, riechen) genannt. Derselbe Stoff entsteht auch, wenn man feuchten Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mit der Luft in Berührung bringt. Während hierbei ein Theil des Sauerstoffs mit dem Phosphor sich vereinigt, verwandelt ein anderer Theil desselben sich in Ozon, und der bekannte Geruch des Phosphors ist kein anderer als der Geruch des Ozons. Hat man in einen befeuchteten Glaskolben ein Stück Phosphor gebracht, so vermehrt sich die Menge des Ozons eine Zeitlang, und wenn man nach einigen Stunden den übrigen Phosphor herausnimmt und die entstandene phosphorige Säure mit Wasser ausspült, so kann man an der ozonhaltigen Luft des Kolbens leicht die Eigenschaften des Ozons studiren. Ausser dem Geruch, der Abscheidung von Jod aus Jodkalium ist noch besonders zu erwähnen, dass dasselbe organische Farbstoffe, z. B. Indigo, bleicht, oxydirbare Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht oxydirt, sowie ferner noch die Eigenthümlichkeit zeigt, eine Auflösung von Guajacharz in Weingeist blau zu färben. Auch durch die Einwirkung von Phosphor auf Luft erhält man nur verhältnissmässig geringe Mengen von Ozon, und in den reichhaltigsten Gemengen von Luft mit Ozon, welche man bis jetzt erhalten kann, beträgt die Menge des Ozons noch nicht 0,001 von dem der Luft. Man kennt daher die Eigenschaften des Ozons im reinen Zustande noch nicht; aber es hat sich gezeigt, dass das durch den galvanischen Strom aus Wasser (am besten unter Zusatz vom Chromsäure) entbundene Ozon, eine Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff ist, welche noch mehr Sauerstoff

als Thénard's Wasserstoffhyperoxyd enthält und nach der Formel HO_3 zusammengesetzt ist. Leitet man dasselbe nämlich in Jodkaliumlösung, so entsteht auf zwei Aequivalente Jod, die frei werden, 1 Aeq. Wasser.

Das Ozon wird durch Glühhitze zersetzt und in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas verwandelt. Die atmosphärische Luft enthält gewöhnlich geringe, aber wechselnde Mengen von Ozon, was man daraus schliesst, dass Papier, welches mit jodkaliumhaltigem Kleister getränkt ist, beim Aussetzen an die Luft nach einiger Zeit sich blau färbt.

Lässt man den elektrischen Funken durch trocknes Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft schlagen, so entsteht ein ähnlicher Geruch, wie der des Ozons, und das Gas hat dieselben Eigenschaften, welche wir oben als für ozonhaltige Luft charakteristisch angeführt haben. Da dies mit reinem Sauerstoffgas der Fall ist, so muss dasselbe durch die Einwirkung der Elektricität in eine andere Modification übergeführt werden, welche weit kräftiger oxydirend wirkt als das gewöhnliche Sauerstoffgas, und man kann annehmen, dass in dem Ozon HO_3 diese Modification des Sauerstoffs mit Wasserstoff verbunden ist, woraus sich die ähnliche Wirkung der aus trocknem Sauerstoffgas und der durch den galvanischen Strom erzeugten Substanz erklären liesse.

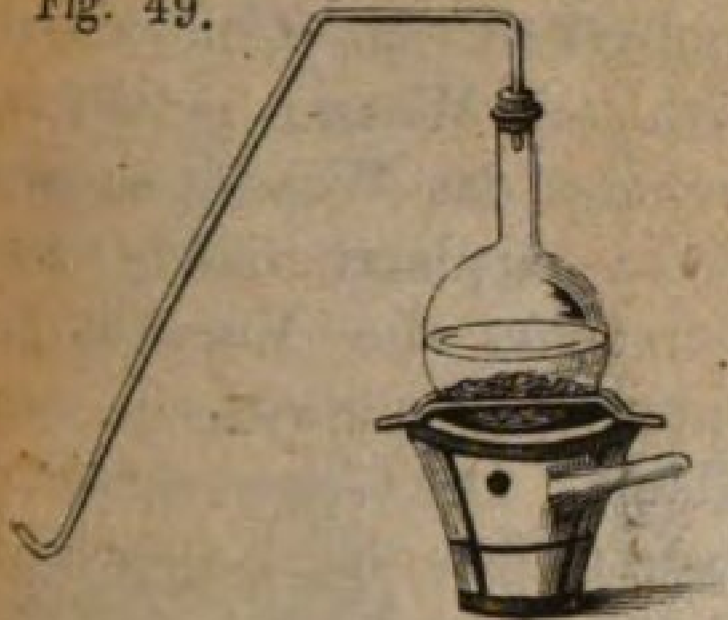
Verbindung des Chlors mit Wasserstoff.

Chlorwasserstoffsäure: HCl.

103. Chlor und Wasserstoff vereinigen sich unmittelbar mit einander. Bringt man ein brennendes Hölzchen an die Mündung einer kleinen Flasche, welche ein Gemenge der beiden Gase enthält, so verbinden sie sich unter Explosion. Eine ähnliche Explosion findet statt, wenn man eine Mischung der beiden Gase den directen Sonnenstrahlen aussetzt. Dieselben verbinden sich auch mit einander, wenn das Gefäss, welches die Mischung derselben enthält, dem Tageslicht ausgesetzt wird; in diesem Falle geht aber die Vereinigung langsam vor sich, und damit sie vollständig sei, braucht es um so mehr Zeit, je schwächer das Licht ist. In absoluter Dunkelheit scheinen die beiden Gase nicht auf

einander einzuwirken. Wir sehen hier das Licht dieselbe Wirkung hervorbringen, wie die Wärme.

Fig. 49.



104. Man stellt die gasförmige Chlorwasserstoffsäure durch Behandlung von Kochsalz (Chlornatrium) mit concentrirter Schwefelsäure dar (Fig. 49). Das in der concentrirten Schwefelsäure enthaltene Wasser liefert hierbei den Wasserstoff.

Chlornatrium {Chlor } Chlorwasserstoffsäure.
Chlornatrium {Natrium } Natron
Schwefelsäurehydrat {Wasser {Sauerstoff } Natron
Schwefelsäurehydrat {Wasser {Wasserstoff } Chlorwasserstoffsäure.
Schwefelsäurehydrat {Schwefelsäure } schwefelsaures Natron.
Natron . } schwefelsaures Natron.

Die Zersetzung wird durch die Gleichung:

$$NaCl + HO . SO_3 = NaO . SO_3 + HCl$$

dargestellt.

Man sammelt die Chlorwasserstoffsäure in einer gut getrockneten Glocke über Quecksilber auf.

105. Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas von saurem Geruch, welches unter einem Druck von 25 Atmosphären bei -4° sich in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. In der gewöhnlichen Luft bildet das Gas dicke, weisse Nebel, aber mit ganz trockner Luft geschieht dies nicht. Die atmosphärische Luft enthält stets eine gewisse Menge von Wasserdampf, womit sich das Chlorwasserstoffgas verbindet; die neue Verbindung besitzt aber eine geringere Spannkraft als reines Wasser und schlägt sich daher in Form feiner Tröpfchen wie eine Wolke nieder. Die Chlorwasserstoffsäure ist in Wasser sehr leicht löslich; bei 0° nimmt Wasser sein 500faches Volum davon auf. Mit zunehmender Temperatur vermindert sich diese Löslichkeit, so dass z. B. bei 20° das Wasser nur noch sein 460faches Volum von Chlorwasserstoffsäure aufnimmt. Die Absorption der Chlorwasserstoffsäure durch Wasser findet augenblicklich statt, wie folgender Versuch zeigt. Man füllt eine weite Glasröhre über Quecksilber mit reinem Chlorwasserstoffgas an, hebt sie mittelst eines mit Quecksilber gefüllten Schälchen aus dem Quecksilber und taucht sie vorsichtig mit dem Schälchen unter Wasser, so dass das Gas nur mit Quecksilber in Berührung bleibt. Hebt man jetzt die Röhre schnell in dem Wasser in die Höhe, ohne

jedoch die untere Mündung über die Oberfläche des Wassers zu bringen, so sinkt das Quecksilber in Folge seiner Schwere auf den Boden des Gefässes, das Wasser steigt in der Röhre in die Höhe und absorbirt mit solcher Schnelligkeit das Chlorwasserstoffgas, dass die Röhre augenblicklich mit Wasser gefüllt ist. War das Gas vollkommen rein, so schlägt das Wasser äusserst heftig oben an die Röhre an, und diese zerplatzt häufig; man muss daher bei Anstellung dieses Versuches die Vorsicht gebrauchen, die Röhre mit einem Handtuch zu umwickeln, weil man sonst sich zu verwunden Gefahr läuft. Die Gegenwart einer einzigen Luftblase in dem Chlorwasserstoffgas ist hinreichend, die Stärke des Stosses bedeutend zu vermindern und das Zerschmettern der Röhre zu verhindern.

Die in der Kälte gesättigte Lösung von Chlorwasserstoffsäure besitzt ein specif. Gewicht von 1,21. Beim Erwärmen entwickelt sie zuerst viel gasförmige Chlorwasserstoffsäure, was nach einiger Zeit aufhört, indem eine flüssige Säure überdestillirt, welche bis zuletzt eine constante Zusammensetzung besitzt; der Siedepunkt liegt zuletzt bei 110°.

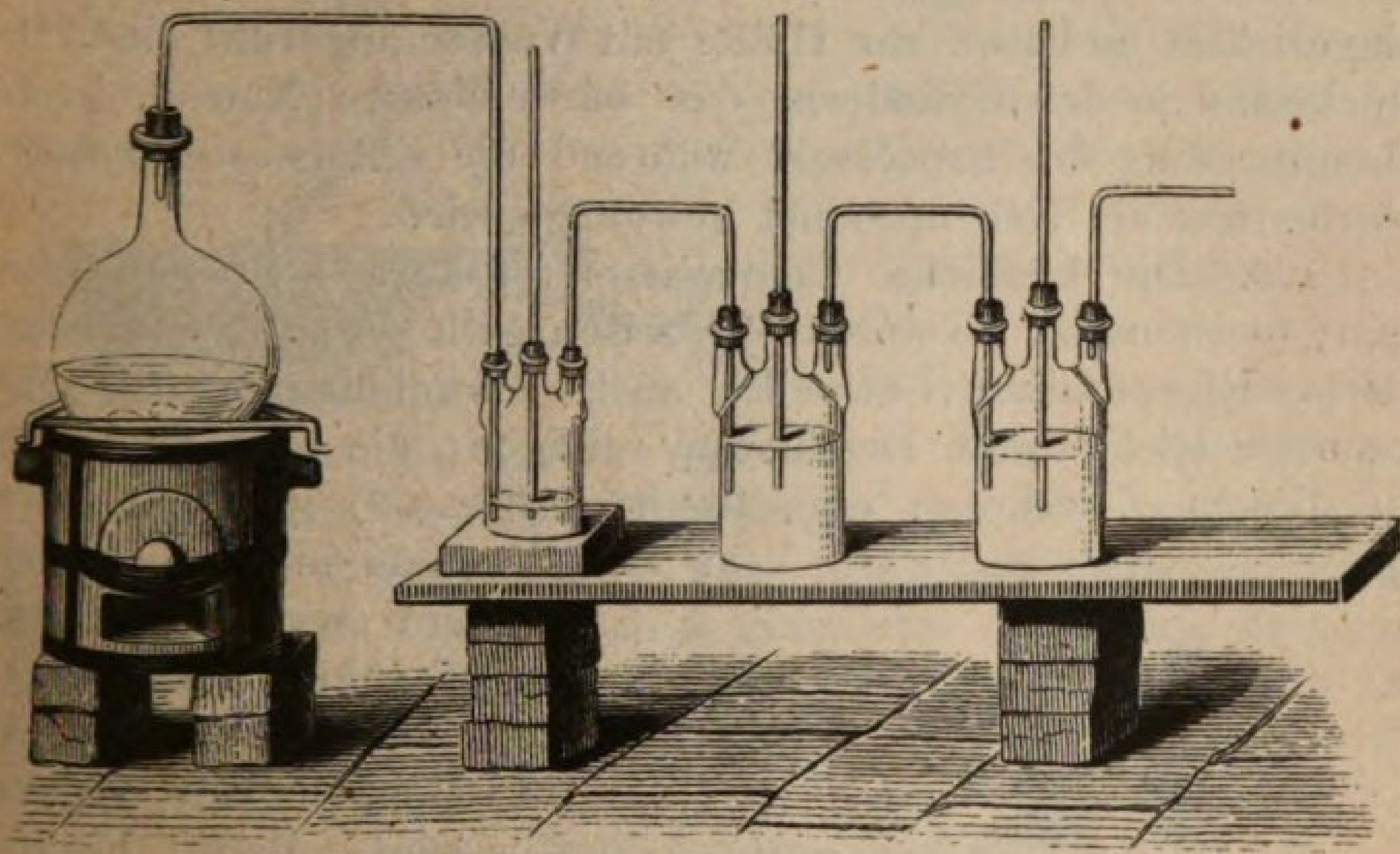
Eine concentrirte Lösung von Chlorwasserstoffsäure verbreitet reichliche Nebel an der Luft.

Destillirt man eine sehr verdünnte Lösung von Chlorwasserstoffsäure, so geht anfangs mehr Wasser als Säure über und die Flüssigkeit in der Retorte wird immer concentrirter, bis sie die Zusammensetzung der normalen Säure erreicht hat, welche bei 110° siedet. Diese Säure destillirt hierauf ohne Veränderung über. Das specif. Gewicht derselben ist 1,10, sie enthält 20 Proc. Chlorwasserstoffsäure.

Die Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser ist eines der gewöhnlichsten Reagentien in den Laboratorien. Um sie darzustellen, bringt man 1 Theil Kochsalz und 2 Theile concentrirter Schwefelsäure, der man ein Drittel ihres Gewichtes Wasser zugesetzt hat, in einen geräumigen Kolben (Fig. 50). Dieser steht mit einer dreihalsigen Flasche in Verbindung, welche als Waschflasche dient, und worin die kleinen Mengen von Schwefelsäure zurückbleiben, welche das Gas mitreisst. Aus dieser Waschflasche wird das Gas weiter in zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllte dreihalsige Flaschen geleitet. Die Gasleitungsröhre braucht hierbei nur wenig in das vorgelegte Wasser eingetaucht zu werden, weil dieses, sobald es sich mit der Säure vereinigt hat, schwerer wird und zu Boden sinkt, so dass die obere Schicht immer am wenigsten Chlorwasserstoffsäure ent-

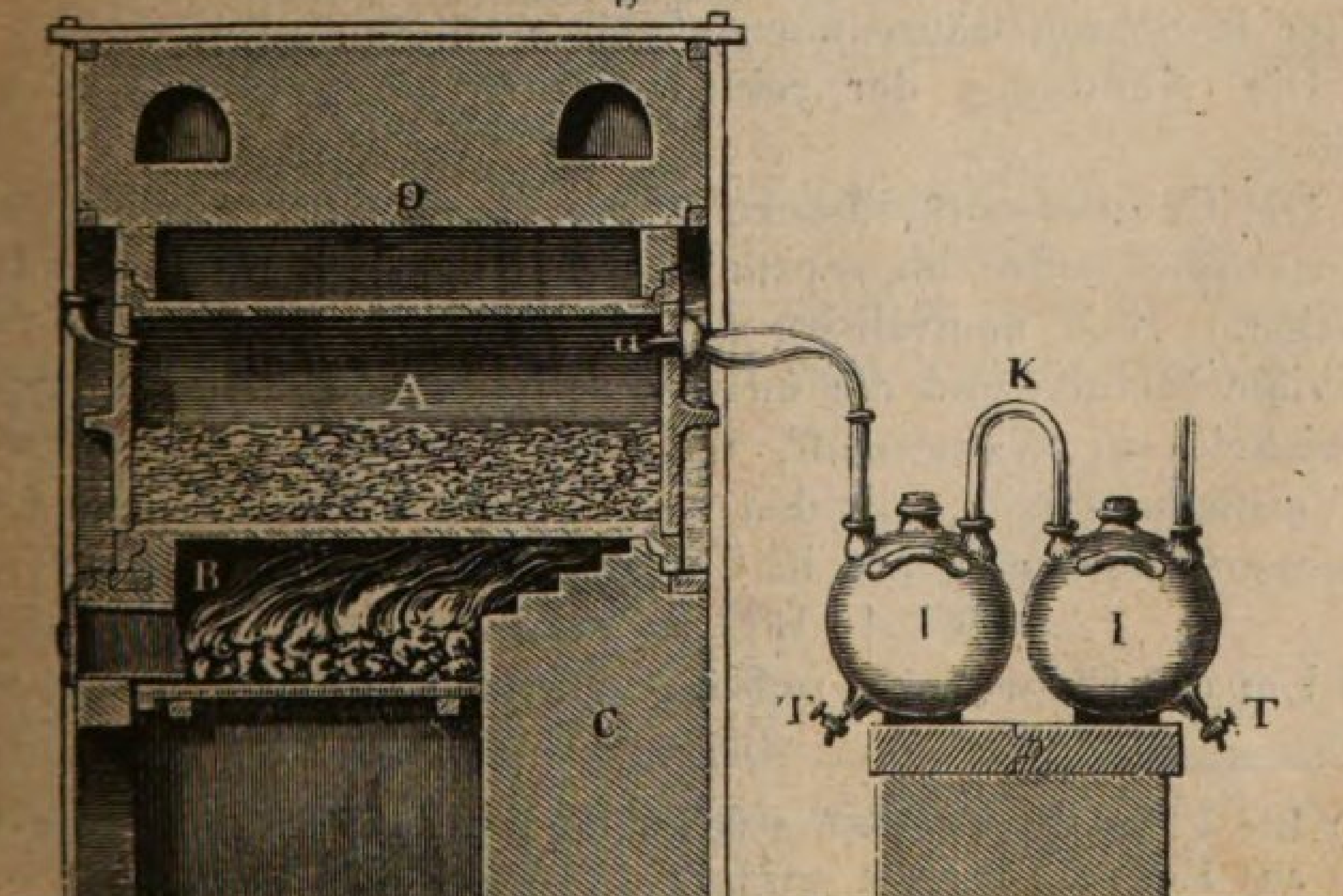
hält, mithin zur Aufnahme von neuem Gas am geeignetsten ist.

Fig. 50.



Man pflegt indessen die Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in den Laboratorien nur selten zu bereiten. Die wässerige Chlorwasserstoffsäure wird nämlich in Fabriken in grossem Maassstabe dargestellt und kommt daher zu wohlfeilem Preise im Handel vor. In den Fabriken stellt man die Säure gleichfalls aus Kochsalz und Schwefelsäure dar; statt aber Glasgefässe anzuwenden, nimmt man grosse, gusseiserne Cylinder *A*, deren Enden mit gusseisernen Deckeln verschlossen sind (Fig. 51), welche man

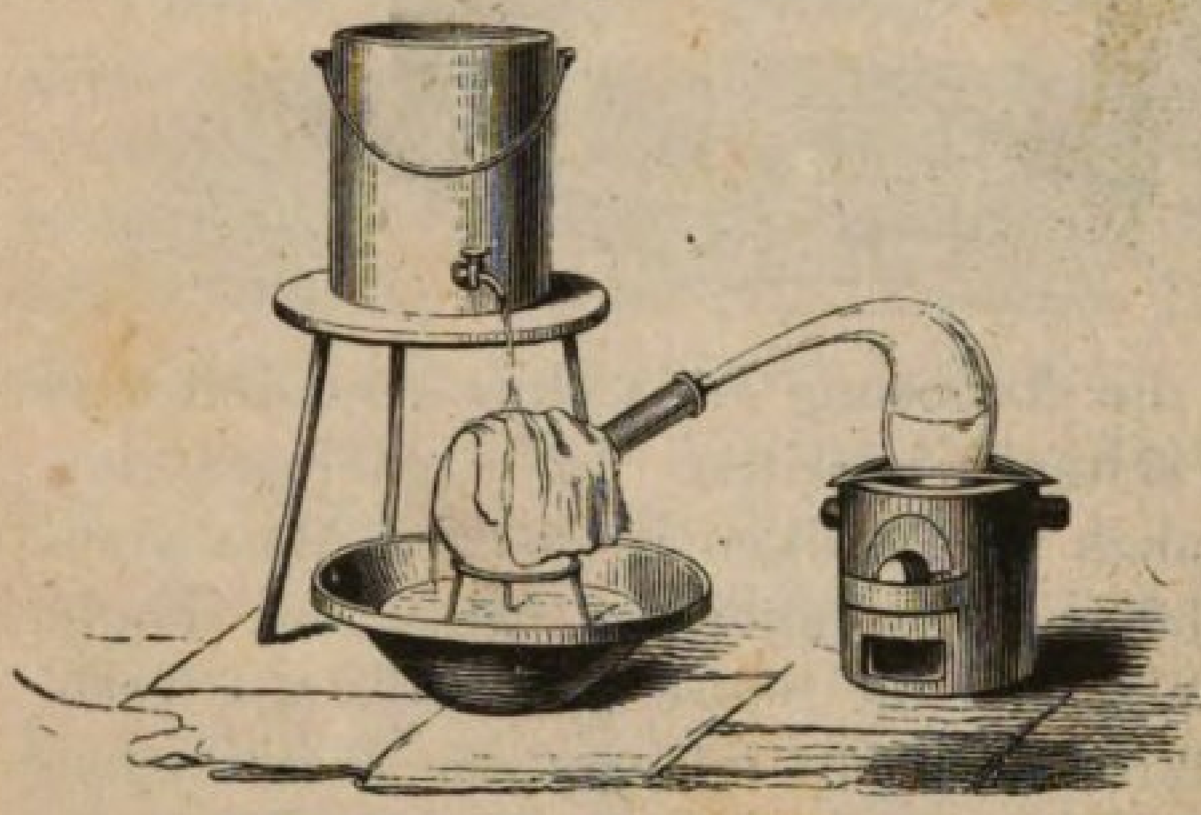
Fig. 51.



horizontal in Oefen eingemauert hat. Das beim Erwärmen entweichende Gas begiebt sich durch die Röhre *a* in grosse Flaschen *I* von Steinzeug, welche ähnlich wie Woulff'sche Flaschen eingerichtet und etwa zur Hälfte mit Wasser angefüllt sind. Der Rückstand in den Cylindern, das schwefelsaure Natron, ist das Hauptproduct des Processes, während die Chlorwasserstoffsäure hierbei nur als Nebenproduct gewonnen wird.

106. Die käufliche Chlorwasserstoffsäure *) ist nur selten rein; meistens ist sie durch Chloreisen gelb gefärbt, und enthält etwas Schwefelsäure, zuweilen auch schwefelige Säure. Man kann sie leicht durch Destillation reinigen; die rohe Säure wird zu diesem Zwecke in eine Retorte (Fig. 52) gebracht, deren Hals in eine Vorlage mit weiter Mündung tief hineinreicht, welche durch auffliessendes Wasser kalt gehalten wird. Beim Erhitzen geht die Chlorwasserstoffsäure mit Wasser über und verdichtet sich in der Vorlage; es ist indessen gut, etwas Kochsalz zu der rohen Säure zu setzen, wodurch die Schwefelsäure zurückgehalten wird. Ist schwefelige Säure vorhanden, so muss diese durch Einleiten von Chlorgas vorher in Schwefelsäure übergeführt werden.

Fig. 52.



Die Auflösung der reinen Chlorwasserstoffsäure ist ganz farblos.

Die Chlorwasserstoffsäure schmeckt, in Wasser gelöst, stark sauer, röthet selbst im verdünntesten Zustande die blaue Lackmustinctur und neutralisirt die Basen vollkommen. Sie wirkt auf viele Metalle und die meisten Metalloxyde ein; mit ersteren entwickelt sie Wasserstoff, während das Chlor mit dem Metall in Verbindung tritt, mit den Metalloxyden setzt sich die Chlorwasserstoffsäure meistens in Chlormetall und Wasser um:

$$HCl + MO = MCl + HO.$$

Um die Chlorwasserstoffsäure zu analysiren, bringt man ein

*) Die Chlorwasserstoffsäure heisst im Handel Salzsäure, weil sie aus Kochsalz bereitet wird.

gemessenes Volum des Gases in eine gekrümmte, durch Quecksilber gesperrte Röhre (Fig. 53) und führt an einem Eisendraht

Fig. 53.



eine kleine Kaliumkugel ein, welche man in den horizontalen Theil der Röhre abstreicht; man erhitzt diesen Theil hierauf mit der Spirituslampe. Das Kalium zersetzt die Chlorwasserstoffsäure, entzieht derselben das Chlor und macht den Wasserstoff frei. Lässt man nach beendeter Zersetzung das Gas wieder in die graduirte Röhre treten, in welcher man das Chlorwasserstoffgas anfangs gemessen hatte, so sieht man, dass das Volum desselben sich um die Hälfte vermindert hat. Wenn man nun von der Dichtigkeit des

Chlorwasserstoffgases	1,2474
abzieht die halbe Dichtigkeit des Wasserstoffgases .	0,0345
so bleibt	1,2129,

welches der halben Dichtigkeit des Chlors sehr nahe kommt. 1 Volum Chlorwasserstoffgas enthält also $\frac{1}{2}$ Volum Chlor und $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff, ohne Verdichtung verbunden.

Will man hieraus die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure in 100 Gewichtstheilen ableiten, so setzt man die Proportion an:

$$1{,}2474 : 0{,}0345 = 100 : x = 2{,}74$$
$$1{,}2474 : 1{,}2129 = 100 : x = 97{,}26.$$

In 100 Gewichtstheilen Chlorwasserstoffsäure ist also enthalten:

Wasserstoff	2,74
Chlor	97,26
	100,00.

Man stellt diese Zusammensetzung noch in anderer Weise dar, indem man sie auf 1 Gewichtstheil oder 1 Aequivalent Wasserstoff bezieht; man erhält hierdurch:

Wasserstoff	1,00
Chlor	35,46
	36,46.

Die Chemiker nehmen 35,46 als **Aequivalent des Chlors** an; die Chlorwasserstoffsäure enthält also 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Chlor und ihr Aequivalent wiegt 36,46. Ihre Formel wird daher HCl geschrieben.

1 Volum Chlorwasserstoff enthält $\frac{1}{2}$ Volum Chlor und $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff. Wenn wir dieses Verhältniss auf 2 Volume Wasserstoff berechnen, so finden wir, dass in 4 Volumen Chlorwasserstoff 2 Volume Chlor und 2 Volume Wasserstoff enthalten sind. Da nun 2 Volume Wasserstoff 1 Aequivalent dieses Gases darstellen, so muss auch das Aequivalent des Chlors durch 2 Volume Chlogas, und das der Chlorwasserstoffsäure durch 4 Volume dargestellt werden. Wir kennen keine weiteren Verbindungen des Chlors mit dem Wasserstoff.

Verbindung des Broms mit Wasserstoff.

Bromwasserstoffsäure: HBr.

107. Das Brom verbindet sich mit dem Wasserstoff weit schwieriger als das Chlor; ein Gemenge von Wasserstoff mit Brom lässt sich z. B. durch ein brennendes Hölzchen nicht entzünden, und man kann dasselbe den Sonnenstrahlen aussetzen, ohne dass eine Vereinigung erfolgt; beide Gase verbinden sich aber mit einander, wenn man ihre Mischung durch eine zum Rothglühen erhitzte Porcellanröhre leitet.

Behandelt man Bromnatrium mit concentrirter Schwefelsäure, so entweicht ein saures, an der Luft rauchendes Gas; dies ist die Bromwasserstoffsäure. Das auf diese Weise erhaltene Gas ist aber nicht rein, es enthält ausserdem Bromdampf und schwefelige Säure, welche letztere durch Zersetzung der Bromwasserstoffsäure mit Schwefelsäure gebildet sind. Es entsteht hierbei Wasser, schwefelige Säure und Brom.

Bromwasserstoffsäure	Brom	
	Wasserstoff . . .	Wasser.
Schwefelsäure . . .	Sauerstoff	(Wasser)
	Schwefelige Säure	

$$HBr + SO_3 = HO + SO_2 + Br.$$

In reinem Zustande erhält man die Bromwasserstoffsäure durch Zersetzung von Bromphosphor mit etwas Wasser.

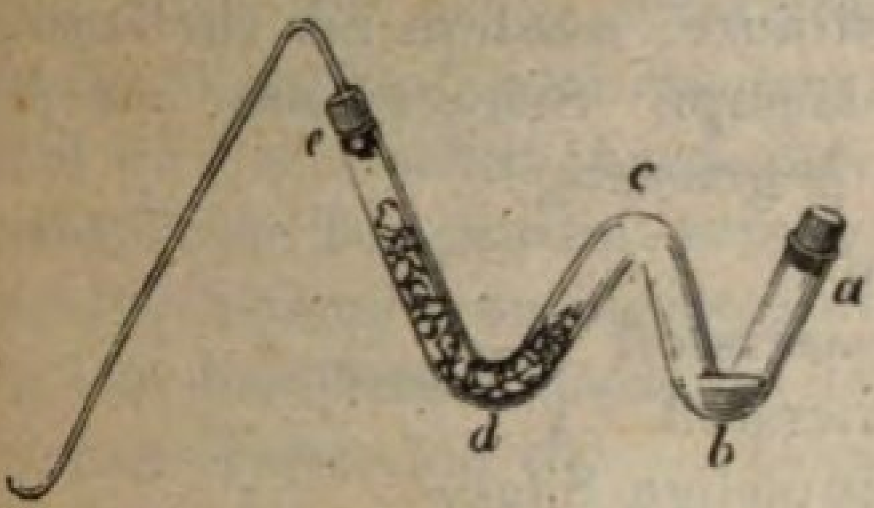
Bromphosphor .	Brom		Bromwasserstoffsäure.
	Phosphor	phosphorige Säure.	
Wasser	Sauerstoff	(phosphorige Säure)	
	Wasserstoff		(Bromwasserstoffsäure)

Die Zersetzung wird dargestellt durch die Gleichung

$$PBr_3 + 3\ HO = PO_3 + 3\ HBr.$$

Man stellt diesen Versuch in dem Apparat Fig. 54 an, welcher aus einer dreimal gebogenen, an beiden Enden offenen Röhre, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, besteht. Nach *d* bringt man einige Phosphorstücke und füllt den Schenkel *d e* mit kleinen Stücken von nassem Glas an; durch die Oeffnung *a* giesst man das Brom ein, welches sich in *b* ansammelt, und verschliesst hierauf *a* mit einem Pfropf. Eine einzige Kohle, die man mehr oder weniger der Biegung bei *b* nähert, genügt, um das Brom zu verflüchtigen, welches dann in Dampfform dem Phosphor begegnet und sich mit ihm vereinigt; der entstandene Bromphosphor wird aber in Berührung mit Wasser sogleich wieder zersetzt; die hierbei entstehende phosphorige Säure bleibt in der Röhre, während die gasförmige Bromwasserstoffsäure entweicht und über Quecksilber aufgesammelt wird. Man darf hierbei nur sehr wenig Wasser in die Röhre bringen, weil sonst die Bromwasserstoffsäure vollständig davon zurückgehalten werden würde.

Fig. 54.



Die Bromwasserstoffsäure ist ein farbloses, saures, an der Luft rauchendes Gas; ihre Dichtigkeit ist 2,731. Durch Chlor wird sie zersetzt; dieses entzieht ihr nämlich den Wasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und setzt das Brom in Freiheit, welches als brauner Dampf auftritt. Bringt man Chlor im Ueberschuss hinzu, so entsteht Chlorbrom. Die Bromwasserstoffsäure ist äusserst leicht in Wasser löslich; die concentrirte Lösung verbreitet starke Nebel an der Luft.

Hinsichtlich der Zusammensetzung nach Aequivalenten, sowie im Verhalten gegen Metalle und Metalloxyde, entspricht die Bromwasserstoffsäure genau der Chlorwasserstoffsäure.

Verbindung des Jods mit Wasserstoff.

Jodwasserstoffsäure: HJ.

108. Das Jod besitzt eine noch weit geringere Verwandt-

schaft zum Wasserstoff, als das Brom, so dass die beiden Stoffe sich nicht direct mit einander verbinden, selbst dann nicht, wenn man ein Gemenge derselben durch eine glühende Röhre leitet. Erwärmt man Jodnatrium mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man keine Jodwasserstoffsäure, sondern nur ein Gemenge von schwefeliger Säure mit Joddampf. Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure zersetzen sich gegenseitig:

Jodwasserstoffsäure { Jod
{ Wasserstoff } Wasser.
Schwefelsäure . . { Sauerstoff }
{ schwefelige Säure

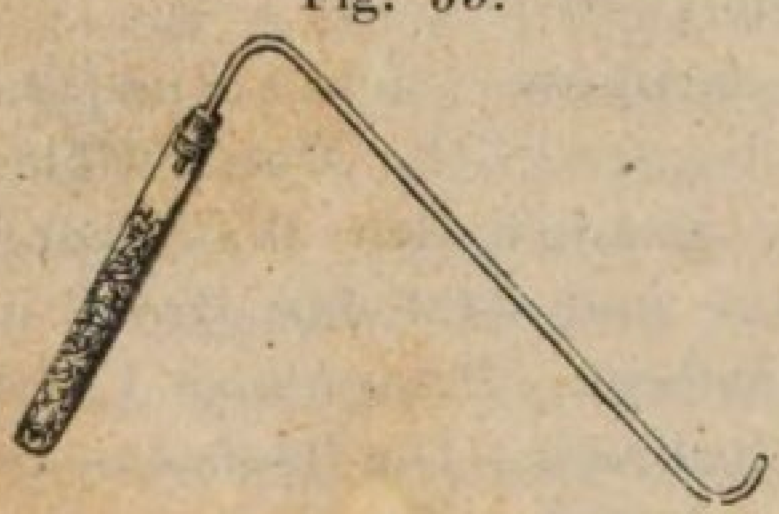
$$HJ + SO_3 = HO + SO_2 + J.$$

Eine sehr verdünnte Lösung von schwefeliger Säure in Wasser setzt sich dagegen umgekehrt mit Jod in Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure um:

$$J + SO_2 + HO = HJ + SO_3.$$

Man stellt die Jodwasserstoffsäure durch Zersetzung von Jodphosphor mit etwas Wasser dar. Zu diesem Zweck bringt man in eine, an dem einen Ende geschlossene Glasröhre (Fig. 55) abwechselnde Schichten von Phosphor, Jod und gestossenem angefeuchtetem Glas, und erwärmt gelinde. Der Jodphosphor zersetzt sich in dem Maasse, als er sich bildet und mit Wasser in Berührung kommt; es entsteht phosphorige Säure, welche zurückbleibt, und gasförmige Jodwasserstoffsäure entweicht. Man kann dieses Gas nicht über Quecksilber auffangen, weil es von demselben unter Bildung von Jodquecksilber und Freiwerden von Wasserstoffgas zersetzt wird; es muss daher in einer trocknen Flasche mit engem Halse aufgefangen werden, wie beim Chlor (67.) angegeben wurde. Die Dichtigkeit des Jodwasserstoffgases ist 4,443. Das Gas ist farblos, durch starken Druck coërcibel und verbreitet dicke Nebel an der Luft; es wird von Wasser äusserst leicht aufgenommen, und bildet damit eine stark saure Lösung, welche in concentrirtem Zustande an der Luft raucht.

Fig. 55.



Die Auflösung von Jodwasserstoffsäure in Wasser erhält man leicht, wenn man zu in Wasser feinzertheiltem Jod Schwe-

felwasserstoffgas leitet. Es scheidet sich hierbei Schwefel ab, und der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Jod:

$$J + HS = HJ + S.$$

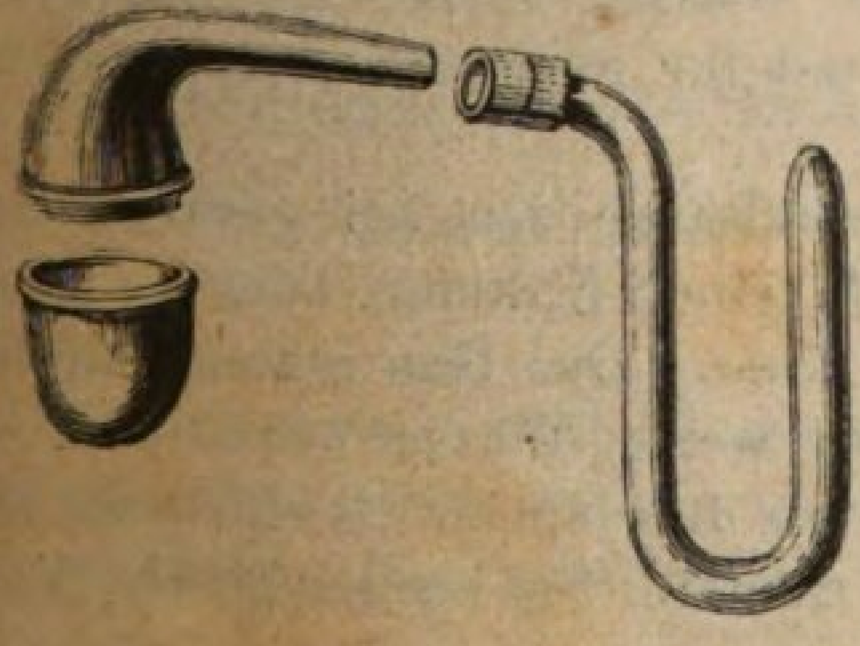
Die Jodwasserstoffsäure ist eine sehr unbeständige Verbindung; Chlor und Brom zersetzen sie mit Leichtigkeit, entziehen ihr den Wasserstoff und machen Jod frei. Die Jodwasserstoffsäure wird aber selbst durch den Sauerstoff der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, wenn sie in Wasser gelöst ist. Die Lösung von Jodwasserstoffsäure färbt sich daher an der Luft bald braun, dadurch, dass der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure verbindet, und das frei gewordene Jod in der übrigen Jodwasserstoffsäure gelöst bleibt. Die Lösung von Jodwasserstoffsäure kann eine bedeutende Menge von Jod aufnehmen. Die Flüssigkeit nimmt in dem Maasse, als die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure fortschreitet, eine immer dunklere Farbe an, und bald ist nicht mehr genug unzersetzte Säure vorhanden, um das freie Jod in Lösung zu erhalten, so dass dieses sich allmälig in sehr regelmässigen Krystallen abscheidet, die zuweilen eine beträchtliche Grösse erreichen.

Verbindung des Fluors mit Wasserstoff.

Fluorwasserstoffsäure: HFl.

109. Man stellt die Säure durch Zersetzung des in der Natur ziemlich verbreiteten Fluorcalciums (Flussspath) mit concentrirter Schwefelsäure dar. Die Fluorwasserstoffsäure greift das Glas, Porcellan und die meisten Metalle an, weshalb man zu ihrer Darstellung Platin- oder Bleigefässe anwenden muss. Der gewöhnlich in den Laboratorien angewendete Apparat besteht aus einer bleiernen Retorte (Fig. 56), welche aus zwei auf einander schliessenden Theilen zusammengesetzt ist. Der untere Theil hat die Form eines Tiegels, er enthält die Mischung;

Fig. 56.



der obere Theil bildet den Helm und den Hals der Retorte, und leitet die sauren Dämpfe in eine Vorlage. Diese besteht aus einem gebogenen Bleirohr, welches auf den Hals der Retorte genau passt und an seinem anderen Ende eine kleine Oeffnung besitzt, durch welche die ausgedehnte Luft und der überchüssige Dampf entweichen; während der Darstellung wird die Vorlage mit einer Kältemischung von Kochsalz und Eis umgeben.

Der Flussspath wird feingepulvert in den Tiegel gebracht und darin mit ungefähr seinem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure übergossen; man rührt mit einem Platin- oder Bleispatel um. Hierauf setzt man den Apparat zusammen und schmiert die Fugen mit einem erdigen Kitt zu, den man mittelst Papierstreifen befestigt. Man erhitzt die Retorte, indem man einige glühende Kohlen unterlegt, doch nicht so stark, dass das Blei schmelzen könnte; der grösseren Sicherheit halber stellt man die Retorte in ein Sandbad, oder besser noch in ein Oelbad. Nach beendigter Operation giesst man die in der Vorlage verdichtete Fluorwasserstoffsäure in ein silbernes oder bleiernes Gefäss, und verschliesst dasselbe mit einem sorgfältig eingeschliffenen Pfropf von demselben Metall.

Man erhält auf diese Weise wasserfreie Fluorwasserstoffsäure; will man mit Wasser verdünnte Säure darstellen, so bringt man am besten in die Vorlage etwas Wasser, wodurch die Verdichtung der Säure sehr erleichtert wird.

Die Bildung der Fluorwasserstoffsäure lässt sich leicht erklären; sie kommt mit derjenigen der Chlorwasserstoffsäure überein:

$$CaFl + HO \,.\, SO_3 = CaO \,.\, SO_3 + HFl.$$

Die Fluorwasserstoffsäure gehört zu den am gefährlichsten zu handhabenden Stoffen; ein Tropfen wasserfreier Säure erzeugt auf der Haut eine sehr lebhafte Entzündung, welche häufig von Fieber begleitet ist. Eine über eine grössere Oberfläche ausgedehnte Brandwunde könnte die schlimmsten Zufälle, selbst den Tod nach sich ziehen. Die mit Wasser vermischte Säure ist weit weniger ätzend, aber auch mit ihr muss äusserst vorsichtig umgegangen werden.

Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten lässt. Das Gas erzeugt an der Luft dicke weisse Nebel. Mit sehr wenig Wasser vermischt, bildet sie eine farblose Flüssigkeit von 1,06 specif. Gewicht, die bei 30° siedet, und an der Luft stark raucht. Sie besitzt grosse Ver-

wandtschaft zu Wasser, und lässt sich damit nach allen Verhältnissen vermischen. Giesst man wasserfreie Fluorwasserstoffsäure in Wasser, so verursacht jeder Tropfen ein Zischen, wie wenn man ein glühendes Eisen in Wasser taucht. Die mit viel Wasser vermischte Säure raucht nicht mehr an der Luft.

Die Fluorwasserstoffsäure greift das Glas an; den hierbei stattfindenden chemischen Vorgang werden wir später kennen lernen. Man benutzt sie daher, um Glas zu ätzen, namentlich um auf Thermometer oder graduirte Glasröhren die Theilung aufzutragen. Man kann hierzu sowohl die wässerige, als die gasförmige Fluorwasserstoffsäure anwenden. Bei Anwendung der gasförmigen Säure lassen sich die Theilstriche feiner, und doch deutlicher sichtbar, als mit der flüssigen Säure, machen, weil dieselben im ersteren Falle matt und undurchsichtig, in letzterem Falle aber durchsichtig sind und daher, um gesehen zu werden, tiefer gehen müssen. Um mit der gasförmigen Säure zu ätzen, vermischt man in einem Bleikasten feingepulverten Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure und setzt den zu gravirenden Gegenstand, welcher mit Kupferstecherfirniss überzogen und an den zu ätzenden Stellen mit dem Stichel davon befreit ist, der Einwirkung der sauren Dämpfe aus.

Die Fluorwasserstoffsäure zeigt mit der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure die grösste Uebereinstimmung; es ist daher wahrscheinlich, dass sie eine ähnliche Zusammensetzung besitzt, und aus $\frac{1}{2}$ Volum Fluor und $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff, ohne Verdichtung verbunden, besteht. Durch den Versuch konnte diese Zusammensetzung noch nicht bestätigt werden, weil es nicht gelingt, das Fluor aus der Fluorwasserstoffsäure in der Art abzuscheiden, dass sich die Menge desselben bestimmen lässt; man konnte selbst noch nicht die Dichtigkeit des Fluorwasserstoffgases durch den Versuch ermitteln.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

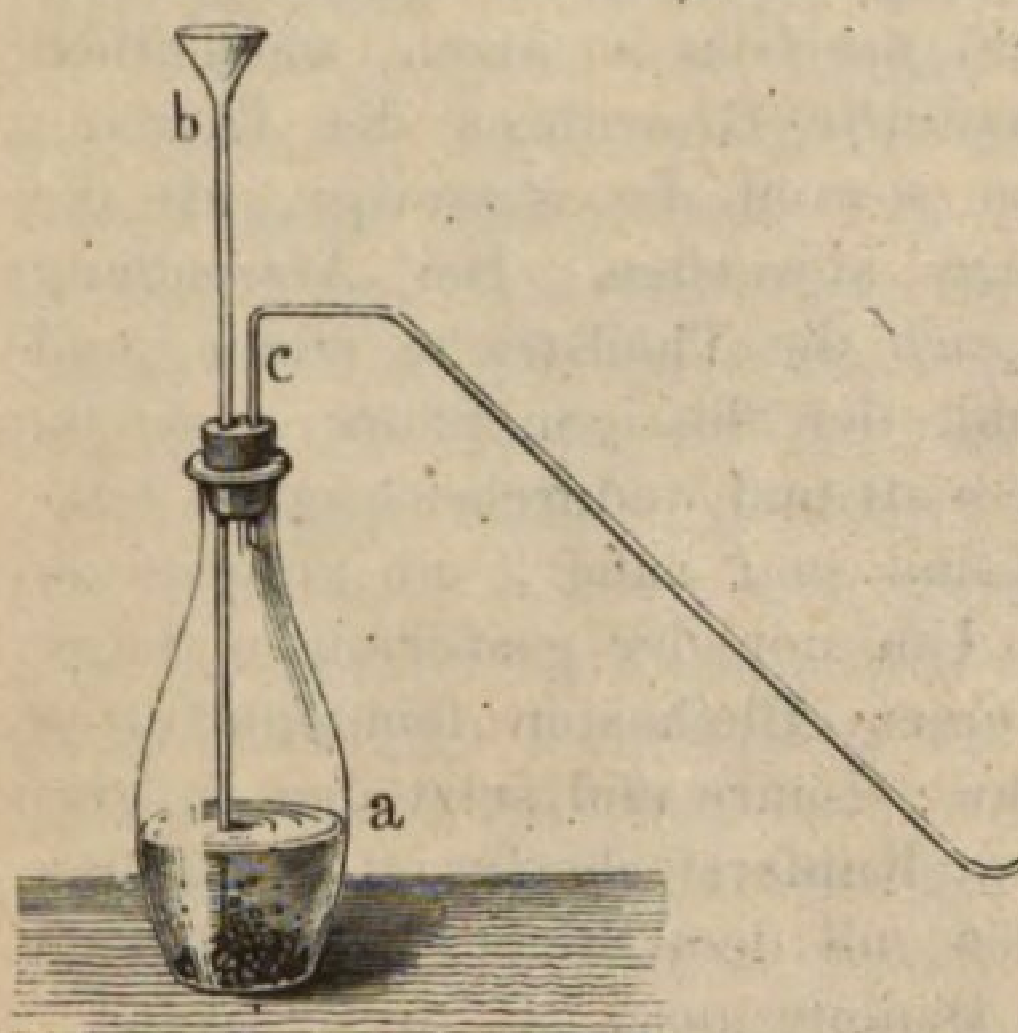
Schwefelwasserstoffsäure: HS.

110. Schwefel und Wasserstoff verbinden sich nicht direct mit einander, selbst wenn man sie zusammen durch eine glühende Röhre treibt. Die gasförmige Verbindung dieser beiden Stoffe

kann aber leicht durch Behandlung gewisser Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden. Gewöhnlich wendet man hierzu in den Laboratorien das Schwefeleisen an. Die Zersetzung findet in folgender Weise statt:

$$FeS + HO \cdot SO_3 = HS + FeO \cdot SO_3.$$

Fig. 57.



Man bedient sich hierzu eines ähnlichen Apparates, wie zur Entwickelung des Wasserstoffgases. Eine Glasflasche *a* (Fig. 57), in welcher man einige Stücke von Schwefeleisen mit etwas Wasser übergossen hat, ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen eine Gasleitungsröhre *c* und ein Trichterrohr *b* gehen. Durch den Trichter giesst man allmälig Schwefelsäure zu. Man kann statt der Schwefelsäure auch Chlorwasserstoffsäure anwenden; im letzteren Falle findet folgende Zersetzung statt:

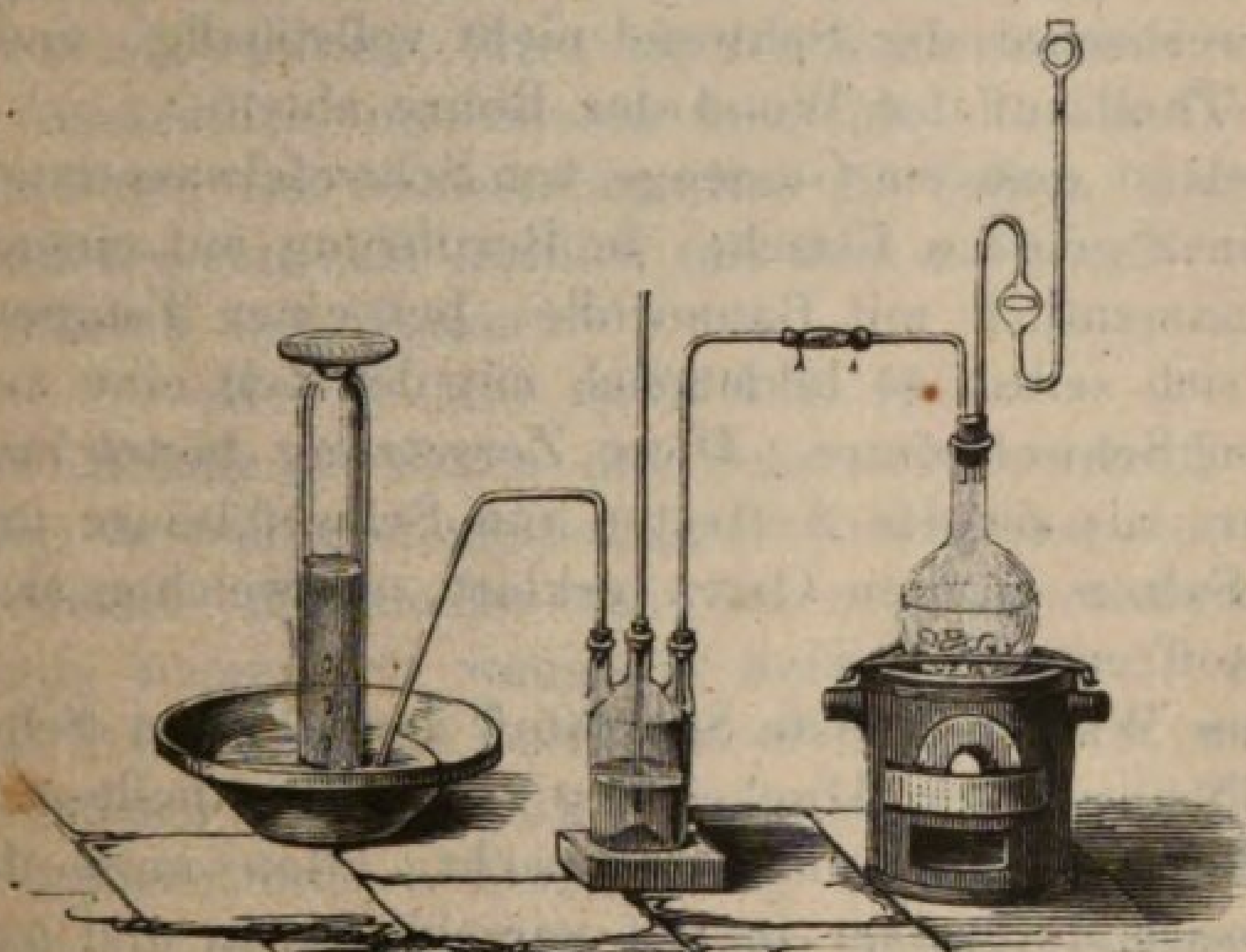
Schwefeleisen { Schwefel } Schwefelwasserstoff
Schwefeleisen { Eisen } Chloreisen.
Chlorwasserstoffsäure { Wasserstoff . }
Chlorwasserstoffsäure { Chlor . . . }

$$FeS + HCl = FeCl + HS.$$

Das in den Laboratorien zur Bereitung von Schwefelwasserstoff benutzte Schwefeleisen wird eigens zu diesem Zweck dargestellt; doch enthält es häufig kleine Mengen von metallischem Eisen beigemengt, welches in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure Wasserstoffgas entwickelt. Das Schwefelwasserstoffgas wird in diesem Falle mit Wasserstoffgas vermengt erhalten. In der Regel schadet diese Beimengung nicht; wenn dies aber der Fall sein sollte, so muss man das Schwefelwasserstoffgas durch Zersetzung von Schwefelantimon mit Chlorwasserstoffsäure bereiten. Das Schwefelantimon ist ein ziemlich häufig vorkommendes Naturproduct, welches nur von concentrirten Säuren angegriffen wird. Man kann hierzu keine Schwefelsäure anwenden, weil die verdünnte Säure das Schwefelantimon nicht zersetzt, die concentrirte aber den Schwefelwasserstoff in

dem Maasse zerstört, als er frei wird. Um aus Schwefelantimon reines Schwefelwasserstoffgas darzustellen, bringt man dasselbe in feingepulvertem Zustand in einen kleinen Kolben (Fig. 58),

Fig. 58.



und setzt durch die S-förmig gebogene Röhre allmälig Chlorwasserstoffsäure zu. Man erwärmt mit ein paar Kohlen, um die Entwickelung zu beschleunigen. Das Wasser der Waschflasche hält die mit übergehende Chlorwasserstoffsäure zurük.

111. Die Schwefelwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas von stinkendem Geruch, ähnlich dem der faulen Eier. Ihre Dichtigkeit ist 1,1912. Unter einem Druck von 15 bis 16 Atmosphären wird sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und bildet alsdann eine sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,9 specif. Gewicht.

Die Schwefelwasserstoffsäure ist eines der giftigsten Gase; $\frac{1}{1200}$ von diesem Gase der Luft beigemengt, reicht hin um einen Vogel zu tödten, und von $\frac{1}{100}$ stirbt ein Hund. Die Arbeiter, welche die Abtrittsgruben ausleeren, sind häufig der giftigen Wirkung dieses Gases ausgesetzt. Als Gegenmittel wendet man Chlor an, welches den Schwefelwasserstoff zerstört; aber das Chlor darf seiner eigenen schädlichen Wirkung halber nur mit Vorsicht angewendet werden. In derartigen Fällen lässt man den Kranken am besten durch ein mit Essigsäure getränktes Tuch athmen, in welches man einige Stücke Chlorkalk gewickelt hat.

Durch die Hitze wird der Schwefelwasserstoff zum Theil in Schwefel und in Wasserstoff zersetzt; soll die Zersetzung voll-

ständig sein, so muss man das Schwefelwasserstoffgas mehrmals durch eine sehr stark erhitzte Porcellanröhre treiben.

Das Schwefelwasserstoffgas ist brennbar; an der Luft brennt es, unter Bildung von Wasser und schwefeliger Säure, mit blauer Flamme. Entzündet man das in einer Proberöhre enthaltene Gas, so verbrennt der Schwefel nicht vollständig, und scheidet sich zum Theil auf der Wand der Röhre ab.

Ueberlässt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer grossen Flasche, in Berührung mit einem porösen Körper, namentlich mit Baumwolle, bei einer Temperatur von 40 — 50° sich selbst, so bildet sich mit der Zeit eine ansehnliche Menge von Schwefelsäure. Diese Zersetzung bietet insofern Interesse dar, als sie das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten erklärt, an welchen sich Schwefelwasserstoff entwickelt.

Der im Wasser gelöste Sauerstoff zersetzt den Schwefelwasserstoff allmälig unter Abscheidung von feinzertheiltem Schwefel, welcher die Flüssigkeit milchig macht. Man muss daher das Schwefelwasserstoffwasser in gut verschlossenen und ganz damit gefüllten Flaschen aufbewahren.

Das Schwefelwasserstoffgas liefert also, je nach den Umständen, unter welchen die Oxydation stattfindet, sehr verschiedene Producte; bei der lebhaften Verbrennung giebt es Wasser und schwefelige Säure; in Berührung mit Luft und einem porösen Stoff bei 40 — 50° Schwefelsäure und Wasser; in wässeriger Lösung mit Luft in Berührung bildet es Wasser unter Abscheidung von Schwefel.

Chlor, Brom und Jod zersetzen den Schwefelwasserstoff sogleich unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Sind Chlor, Brom oder Jod im Ueberschuss vorhanden, so vereinigen sie sich noch mit dem abgeschiedenen Schwefel und geben Chlor-, Brom- oder Jodschwefel. Man wendet dieses Verhalten zur Darstellung von wässeriger Jodwasserstoffsäure an (108.).

Das Schwefelwasserstoffgas ist eine wahre Säure; es röthet Lackmustinctur, aber nach der Art schwacher Säuren verändert es die Farbe des Lackmus nur in weinroth, während starke Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w., eine zwiebelrothe Farbe hervorbringen; die sauren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs sind daher wenig hervorstechend.

Das Wasser löst sein 3- bis 4faches Volum von Schwefelwasserstoffgas auf; die wässerige Lösung stellt man am besten in

Woulff'schen Flaschen dar, in die man frisch ausgekochtes, somit von Luft befreites Wasser bringt. Sie verliert beim Erhitzen das Gas vollständig. Alkohol nimmt sein 5faches Volum von Schwefelwasserstoffgas auf.

Die Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser, das Schwefelwasserstoffwasser, wird in den Laboratorien häufig angewendet, namentlich um verschiedene Metalle aus ihren Salzlösungen in Form von Schwefelmetallen zu fällen. Der Schwefelwasserstoff zersetzt sich nämlich mit den meisten Metalloxyden in Schwefelmetall und Wasser:

$$HS + MO = MS + HO.$$

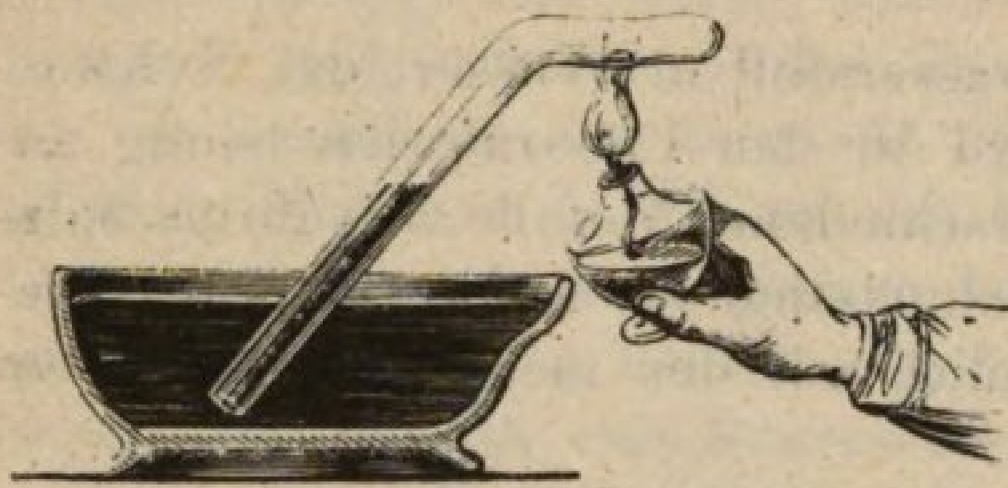
Selbst viele Metalle zersetzen den Schwefelwasserstoff und verwandeln sich in Schwefelmetalle unter Freiwerden von Wasserstoff; die Metalle überziehen sich daher in schwefelwasserstoffhaltiger Luft, namentlich wenn sie befeuchtet sind, mit einer Schicht von Schwefelmetall (z. B. Silber und Kupfer, welche geschwärzt werden). Diese Schwefelmetalle sind im Allgemeinen in Wasser unlöslich und besitzen häufig charakteristische Farben, wodurch sich die Metalle, denen sie zugehören, erkennen lassen. So kann man mit Schwefelwasserstoffwasser in einer Lösung die geringsten Spuren von Bleioxyd durch die Entstehung einer braunen oder schwarzen Färbung erkennen. Umgekehrt kann man mit Bleisalzen das Vorhandensein der geringsten Menge von Schwefelwasserstoff nachweisen. Zu diesem Zwecke bedient man sich in den Laboratorien häufig kleiner Papierstreifen, die man mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd getränkt hat. Die Papierstreifen sind farblos, schwärzen sich aber sogleich, wenn man sie in schwefelwasserstoffhaltiges Wasser taucht, oder wenn man sie angefeuchtet in Luft bringt, welche eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff enthält.

Es giebt einige natürliche Quellen, welche schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ausgeben; sie haben unter dem Namen Schwefelwasser eine medicinische Anwendung.

112. Die Schwefelwasserstoffsäure lässt sich nicht wie die anderen Wasserstoffverbindungen der Metalloïde, z. B. die Chlorwasserstoffsäure, durch metallisches Kalium in der Weise analysiren, das man beide in einer gebogenen Röhre erhitzt. Der Schwefelwasserstoff wird zwar vom Kalium unter Bildung von Schwefelkalium in freien Wasserstoff zersetzt, aber das entstandene Schwefelkalium vereinigt sich mit einem nicht zersetzten Antheil von Schwefelwasserstoff zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, so dass ein Theil des Gases der Zersetzung

entgeht. Man kann aber diese Analyse leicht ausführen, wenn man statt Kalium Zinn anwendet (Fig. 59). Beim Erhitzen mit der Spirituslampe verbindet sich das Zinn mit dem Schwefel und der Wasserstoff wird frei. Nach beendeter Zersetzung findet man, dass das Volum des Gases sich nicht verändert hat. Dass die Zersetzung vollständig erfolgt ist, erkennt man leicht, wenn man in die Glocke angefeuchtetes Kali bringt; ist noch unzersetzter Schwefelwasserstoff vorhanden, so wird derselbe absorbirt und das Gasvolum vermindert.

Fig. 59.



Der vorhergehende Versuch hat gezeigt, dass in 1 Volum Schwefelwasserstoffgas 1 Volum Wasserstoffgas enthalten ist. Zieht man nun von der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases . 1,1912 ab die Dichtigkeit des Wasserstoffs 0,0692,

so bleibt 1,1220,

welches sehr nahe $^1/_6$ von der Dichtigkeit des Schwefeldampfes ist

$$= \frac{6,6546}{6} = 1,109.$$

Man muss hieraus schliessen, dass 1 Volum Schwefelwasserstoffgas aus 1 Volum Wasserstoffgas und $^1/_6$ Volum Schwefeldampf gebildet ist; berechnet man diese Zusammensetzung auf 2 Volume oder 1 Aeq. Wasserstoff, so findet man, dass 2 Volume Schwefelwasserstoffgas 2 Volume Wasserstoffgas und $^1/_3$ Volum Schwefeldampf enthalten. Nimmt man an, dass $^1/_3$ Volum Schwefeldampf das Aequivalent des gasförmigen Schwefels darstellt, so besteht die Schwefelwasserstoffsäure aus 1 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. Wasserstoff und das Aequivalent der gasförmigen Schwefelwasserstoffsäure wird durch 2 Volume dargestellt.

Wir haben gesehen, dass in 1,1912 Gewichtstheilen Schwefelwasserstoff 0,0692 Wasserstoff und 1,1220 Schwefel enthalten sind; mithin besteht derselbe in 100 Theilen aus:

Wasserstoff	5,81
Schwefel	94,19
	100,00,

und wenn man diese Zusammensetzung auf 1 Gewichtstheil oder 1 Aequivalent Wasserstoff berechnet, so erhält man:

Wasserstoff	1
Schwefel	16
	17.

Das Aequivalent des Schwefels ist also gleich 16; die Formel der Schwefelwasserstoffsäure in Aequivalenten ist: HS und das Aequivalent der Säure wiegt 17.

Doppeltschwefelwasserstoff (Wasserstoffschwefel): HS_2.

113. Der Schwefel bildet mit Wasserstoff noch eine zweite Verbindung, welche eine ölartige, gelbliche Flüssigkeit darstellt; sie enthält mehr Schwefel als der Schwefelwasserstoff, doch konnte die Menge desselben bis jetzt nicht mit Gewissheit festgestellt werden, weil es sehr schwierig ist, den Wasserstoffschwefel in reinem Zustande darzustellen. Man bereitet diesen Stoff durch Eingiessen einer Lösung von Mehrfach-Schwefelcalcium oder Schwefelkalium in Chlorwasserstoffsäure, wobei die Flüssigkeit milchig wird. Man giesst sie in einen unten verstopften grossen Trichter, und wenn nach einiger Zeit der Wasserstoffschwefel sich in dem engeren Theil desselben als eine gelbe Flüssigkeit gesammelt hat, so lässt man diese durch vorsichtiges Oeffnen des Trichters abfliessen, den man sogleich wieder verschliesst, nachdem die schwerere Flüssigkeit abgelaufen ist. Der Wasserstoffschwefel hält sich nur gut in Berührung mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Chlorwasserstoffsäure; in Berührung mit reinem Wasser oder mit Luft zersetzt er sich schnell, indem Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel abgeschieden wird. Man benutzt diese freiwillige Zersetzung des Doppeltschwefelwasserstoffs zur Darstellung von flüssiger Schwefelwasserstoffsäure, indem man sie in verschlossenen Glasröhren eintreten lässt.

Man nimmt an, der Wasserstoffschwefel bestehe aus 1 Aequivalent Wasserstoff, verbunden mit 2 Aequivalenten Schwefel, und schreibt daher seine Formel HS_2.

Verbindung des Selens mit Wasserstoff.

Selenwasserstoffsäure: HSe.

114. Das Selen bildet mit dem Wasserstoff eine gasförmige Verbindung, deren Zusammensetzung und Eigenschaften denen der Schwefelwasserstoffsäure analog sind.

Man stellt das Selenwasserstoffgas durch Behandeln von Seleneisen mit Chlorwasserstoff dar. Das entweichende Gas riecht ähnlich wie Schwefelwasserstoffgas, greift aber Augen und Nase heftig an. Von Wasser wird es ziemlich reichlich absorbirt.

Der Tellurwasserstoffsäure kommt dieselbe Bildungsweise und ähnliche Eigenschaften zu.

Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Ammoniak: NH_3.

115. Wasserstoff und Stickstoff bilden eine unter dem Namen Ammoniak bekannte Verbindung. Dieser von den alten Chemikern der Verbindung gegebene Name ist bis jetzt beibehalten worden, obgleich er von den Regeln der heutigen Nomenclatur abweicht.

Wasserstoff und Stickstoff vereinigen sich, wenn sie gasförmig sind, nicht direct mit einander, und man kann ein Gemenge der beiden Gase durch glühende Röhren, oder über erhitzten Platinschwamm leiten, oder endlich stark zusammendrücken, ohne dass eine Verbindung erfolgt.

Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich dagegen leicht mit einander, wenn sie im Entstehungsmoment in einer Flüssigkeit sich treffen. Löst man Zink in verdünnter Salpetersäure auf, so enthält die Flüssigkeit bald eine ansehnliche Menge von salpetersaurem Ammoniak. Die Bildung desselben erklärt sich leicht in folgender Weise: Beim Auflösen von Zink in sehr verdünnter Salpetersäure entwickelt sich Wasserstoff, und es bildet sich salpetersaures Zinkoxyd; diese Zersetzung ist dieselbe, welche auch bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure statt der Salpetersäure stattfindet. Behandelt man dagegen Zink mit concentrirter Salpetersäure, so oxydirt sich das Zink auf Kosten des in der Salpetersäure vorhandenen Sauerstoffs zu Zinkoxyd, welches mit einem weiteren Antheile der Salpetersäure sich zu salpetersaurem Zinkoxyd verbindet, und Stickstoff, sowie Oxyde des Stickstoffs entweichen. Wird endlich Zink mit Salpetersäure von mittlerer Stärke behandelt, so gehen die beiden Zersetzungen gleichzeitig vor sich; das Zink nimmt sowohl von dem Wasser, als auch von der Salpetersäure Sauerstoff auf und es wird hierdurch Wasser-

stoff und Stickstoff gleichzeitig in Freiheit gesetzt. Diese beiden Stoffe treffen sich im Entstehungszustande (*status nascens*) in der Flüssigkeit und verbinden sich in diesem Falle zu Ammoniak. Man findet daher in der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge von salpetersaurem Ammoniak gelöst. Löst man Zink in einer Mischung von Schwefelsäure und sehr verdünnter Salpetersäure auf, so erhält man noch eine grössere Menge von Ammoniak. Man übergiesst Zink mit verdünnter Schwefelsäure und setzt tropfenweise Salpetersäure zu, bis die Wasserstoffentwickelung ganz aufhört; das Zink löst sich hierbei fortwährend auf, aber aller Wasserstoff, den es sonst entwickelt hätte, bleibt in der Flüssigkeit in der Form von Ammoniak.

Wir werden in der Folge eine grosse Anzahl ähnlicher Thatsachen kennen lernen. Viele Stoffe, welche sich in gasförmigem Zustande nicht mit einander vereinigen, treten in Verbindung, sobald sie in derselben Flüssigkeit gleichzeitig abgeschieden werden. Sie verbinden sich, wie man sagt, im Entstehungszustande (*status nascens*).

Leitet man ein Gemenge von Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydulgas und Wasserstoffgas über glühenden Platinschwamm oder andere poröse Stoffe (z. B. Eisenoxyd), so bildet sich eine reichliche Menge von Ammoniak.

Thierische Stoffe oder stickstoffhaltige Pflanzenstoffe entwickeln bei der Fäulniss oder beim Glühen, wenn die Luft abgehalten wird, eine grosse Menge von Ammoniak. Das Ammoniak ist daher ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft, doch ist es darin nur in sehr geringer und wechselnder Menge enthalten. Die atmosphärischen Niederschläge (Regen, Schnee) nehmen es mit auf die Oberfläche der Erde.

Sättigt man das durch Erhitzen thierischer Stoffe gebildete und von Wasser aufgenommene Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man beim Eindampfen der Lösung chlorwasserstoffsaures Ammoniak, welches in dem Handel Salmiak genannt wird.

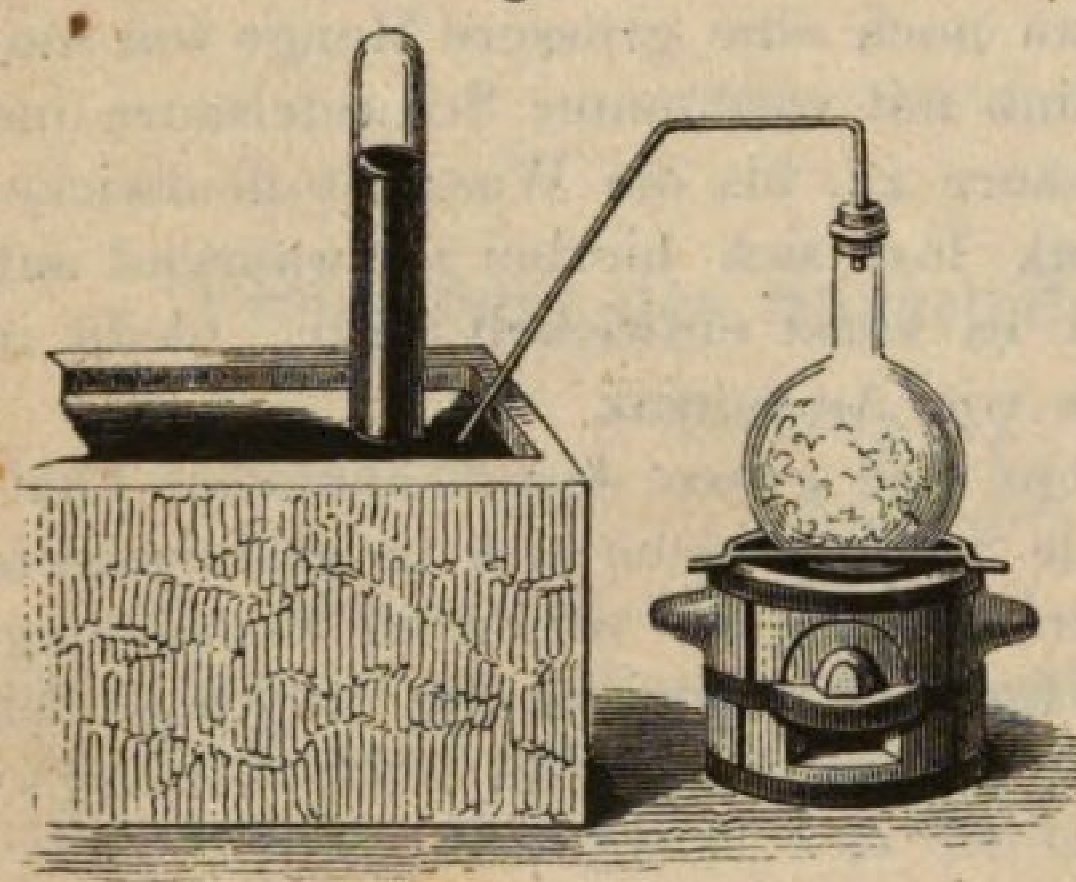
Das Ammoniakgas wird durch Erhitzen einer Mischung von 1 Theil gepulvertem Salmiak und 2 Theilen gebranntem Kalk dargestellt.

Chlorwasserstoffsaures Ammoniak	{ Ammoniak		
	{ Chlorwasserstoff	{ Wasserstoff	→ Wasser.
		{ Chlor . .	→ Chlorcalcium
Kalk	{ Sauerstoff		→ Wasser.
	{ Calcium		→ Chlorcalcium

Es entsteht Wasser, Chlorcalcium und Ammoniak. Das Wasser wird von dem überschüssigen Kalk, zu dem es grosse Verwandtschaft besitzt, zurückgehalten.

Man bringt die Mischung von Salmiak und Kalk in einen kleinen Kolben (Fig. 60) und erwärmt sie gelinde. Wenn gegen das Ende des Versuchs die Temperatur bedeutend steigt, so kann ein Theil des entstandenen Wassers mit dem Ammoniakgas entweichen; will man daher viel trocknes Ammoniakgas entwickeln, so muss man dasselbe durch eine mit Stücken von geschmolzenem Kalihydrat gefüllte Röhre streichen lassen, worin alles Wasser zurückbehalten wird. Man kann zu diesem Zweck das Chlorcalcium nicht brauchen, weil dasselbe in der Kälte eine grosse Menge von Ammoniakgas bindet.

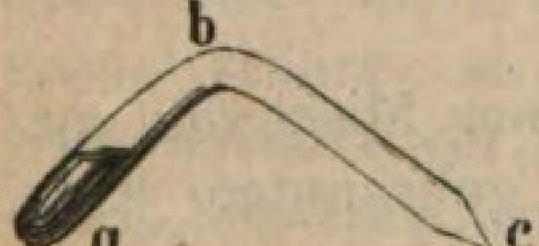
Fig. 60.



Die Entwickelung von Ammoniak fängt bei dem Mischen von Salmiak und Kalk schon in der Kälte an.

116. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas, von starkem und stechendem Geruch, welcher zu Thränen reizt. Die Dichtigkeit desselben ist 0,597. Das Ammoniakgas verdichtet sich bei gewöhnlichem Druck, wenn es auf —40° erkältet wird, oder bei 10° unter einem Druck von 6½ Atmosphären, zu einer Flüssigkeit. Man erhält das Ammoniak in flüssiger Form leicht auf folgende Weise: Man bringt in den einen Schenkel *a* der gebogenen Glasröhre *abc* (Fig. 61) eine Verbindung von Chlorsilber mit Ammoniak (die man leicht durch Sättigen von trocknem Chlorsilber mit Ammoniakgas erhält) und zieht hierauf den anderen Schenkel *c* der Röhre in eine Spitze vor der Lampe aus. Erwärmt man den Schenkel *a* gelinde, so wird das Ammoniak von dem Chlorsilber freigemacht und drückt sich in dem abgeschlossenen Raum zusammen, so dass es beim Erkalten des anderen Schenkels mit Eis oder kaltem Wasser sich darin in flüssiger Form ansammelt.

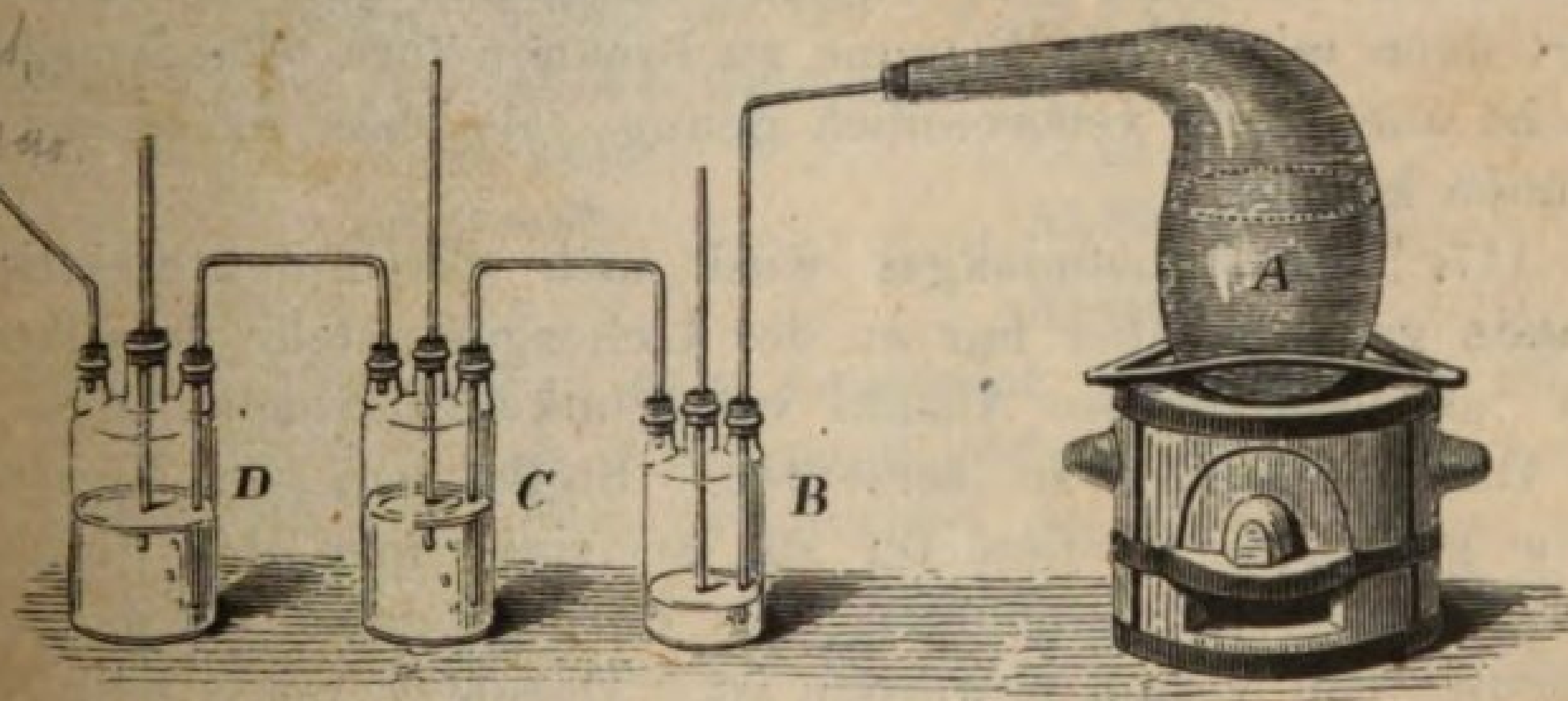
Fig. 61.



Das Ammoniak ist ein starkes Alkali, welches die durch Säuren geröthete Lackmustinctur wieder bläut, Curcumapapier bräunt, und die stärksten Säuren, z. B. Schwefelsäure, vollkommen neutralisirt.

Das Ammoniak ist in Wasser sehr leicht löslich; die Aufnahme findet fast augenblicklich statt; man zeigt dies auf die bei der Chlorwasserstoffsäure angegebene Weise (105.). In einer mit Ammoniakgas gefüllten Glocke schmilzt ein Stück Eis, welches man hineinbringt, sogleich unter Aufnahme des Gases. Das Wasser nimmt in der Kälte etwa sein 500faches Volum Ammoniakgas auf; beim Erwärmen entweicht dasselbe wieder, so dass nach längerem Kochen keine Spur von Ammoniak mehr in der Flüssigkeit enthalten ist. Man stellt die Auflösung von Ammoniak in Wasser (Ammoniakflüssigkeit) mittelst eines Woulff'schen Apparates dar. Eine grosse Retorte *A* (Fig. 62) wird mit einer

Fig. 62.



Mischung von Salmiak und Kalk gefüllt. Man verwendet hierzu nicht gebrannten Kalk, wie bei der Darstellung von gasförmigem Ammoniak, sondern gelöschten Kalk, und setzt der Mischung häufig noch etwas Wasser zu, wodurch die Einwirkung beider Stoffe auf einander leichter vor sich geht. Das Gas geht zuerst in eine kleine Waschflasche *B*, welche wenig Wasser enthält, und von da in die Flaschen *C* und *D*, welche zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt sind. Da die Auflösung von Ammoniak in Wasser leichter als Wasser ist, so müssen die Gasleitungsröhren bis auf den Boden der Flaschen reichen.

In den Fabriken wendet man statt der Glasretorten gusseiserne in Oefen eingemauerte Cylinder an, die man zuletzt bis zum Schmelzen des Chlorcalciums erhitzt, wodurch man sie leichter entleeren und zu einer neuen Darstellung vorbereiten kann. Man kann das chlorwasserstoffsaure Ammoniak hierbei sehr gut

durch schwefelsaures Ammoniak ersetzen, welches billiger im Handel zu haben ist; nur muss man in diesem Falle etwas Wasser zusetzen und die Mischung sehr sorgfältig bereiten, weil das schwefelsaure Ammoniak nicht, wie das chlorwasserstoffsaure, flüchtig ist und die Zersetzung daher nur an den sich berührenden Stellen stattfindet.

Leitet man Ammoniakgas durch eine glühende Porcellanröhre, so wird es zum Theil zersetzt, weit leichter jedoch, wenn man die Röhre mit Eisen-, Kupfer- oder Platindraht füllt. An dieser Zersetzung nimmt das Metall selbst keinen Antheil, so dass dieselbe zu den katalytischen Erscheinungen gerechnet werden muss; Eisen und Kupfer nehmen indessen hierbei doch eine geringe Menge von Stickstoff auf und werden dadurch sehr spröde; das Platin erleidet keine Veränderung.

Lässt man einen feinen Strahl von gasförmigem Ammoniak durch eine enge Oeffnung in eine Atmosphäre von reinem Sauerstoff treten, so kann man dasselbe anzünden, und das Ammoniak fährt dann mit gelber Flamme zu brennen fort. Das Ammoniakgas ist aber nicht verbrennlich genug, als dass es an der Luft brennen könnte.

117. Das Ammoniakgas wird auch durch den elektrischen Funken zersetzt, aber nur an der Uebergangsstelle desselben, so dass man eine grosse Anzahl von Funken anwenden muss, um das Gas vollständig zu zersetzen. Stellt man den Versuch in einem graduirten Eudiometer an, so sieht man das Volum des Gases fortwährend zunehmen, bis es doppelt so gross als das ursprüngliche Volum geworden ist. Dieser Versuch lehrt, dass das Ammoniakgas bei seiner Zersetzung sein doppeltes Volum einer Mischung von Wasserstoff- und Stickstoffgas liefert.

Durch die eudiometrische Analyse lässt sich in diesem Gasgemenge leicht das Verhältniss der beiden Gase ermitteln. Gesetzt, man habe in ein Eudiometer 100 Raumtheile des Gasgemenges, hierzu 50 Raumtheile Sauerstoff gebracht, und den elektrischen Funken durchschlagen lassen; so wird man finden, dass das Gasvolum sich auf 37,5 Raumtheile vermindert hat. Es sind mithin 112,5 Raumtheile Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, verschwunden, also 75 Raumtheile Wasserstoff und 37,5 Raumtheile Sauerstoff. 100 Raumtheile des Gasgemenges enthalten also 75 Raumtheile Wasserstoff und 25 Raumtheile Stickstoff. Man kann diese 25 Raumtheile Stickstoff für sich darstellen, indem man entweder Phosphor in die Glocke bringt, welcher die überschüssigen 12,5 Theile

Sauerstoff absorbirt, oder indem man letzteren durch Zulassung von 25 Theilen Wasserstoff und Verpuffen der Mischung wegnimmt. Die 100 Raumtheile des Gasgemenges sind aber von 50 Raumtheilen Ammoniakgas erhalten worden; 50 Theile Ammoniakgas enthalten also 75 Theile Wasserstoffgas und 25 Theile Stickstoffgas, oder mit anderen Worten: 1 Volum Ammoniakgas ist aus $1\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Volum Stickstoffgas zusammengesetzt.

$1\frac{1}{2}$ Volume Wasserstoff wiegen . .	0,1038
$\frac{1}{2}$ Volum Stickstoff wiegt	0,4856
1 Volum Ammoniak wiegt . . .	0,5894.

Der directe Versuch hat dafür die nur wenig abweichende Zahl 0,597 gegeben.

Die Zusammensetzung des Ammoniaks lässt sich hieraus leicht in 100 Theilen berechnen:

$$0{,}5894 : 0{,}1038 = 100 : x = 17{,}61$$
$$0{,}5894 : 0{,}4856 = 100 : y = 82{,}39.$$

Es enthalten also 100 Theile Ammoniak:

Wasserstoff	17,61
Stickstoff	82,39
	100,00.

Die Chemiker nehmen in dem Ammoniak 1 Aequivalent Stickstoff mit 3 Aequivalenten Wasserstoff verbunden an, und geben ihm die Formel NH_3. Das Aequivalent des Stickstoffs ist nach dieser Annahme = 14; man hat nämlich auf 3 Gewichtstheile Wasserstoff, oder 3 Aequivalente Wasserstoff in dem Ammoniak:

Wasserstoff	3 Aeq.	= 3
Stickstoff	1 „	= 14
Ammoniak	1 Aeq.	= 17.

Wie wir gesehen haben, enthält 1 Volum Ammoniak $\frac{1}{2}$ Volum Stickstoff und $1\frac{1}{2}$ Volume Wasserstoff; 4 Volume Ammoniakgas enthalten also 2 Volume Stickstoff und 6 Volume Wasserstoff. Da 6 Volume Wasserstoff 3 Aequivalentvolume Wasserstoff darstellen, so müssen 2 Volume Stickstoff 1 Aequivalentvolum Stickstoff bilden, und das Aequivalent des Ammoniaks bildet daher 4 Volume.

Das Ammoniakgas verbindet sich direct schon in der Kälte mit Chlorwasserstoffgas zu chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, oder Salmiak. Vermischt man 100 Theile Ammoniakgas mit 100 Theilen gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, so verschwinden beide Gase vollständig und auf der Wand der Röhre scheidet sich

ein weisses Pulver von Salmiak ab. Chlorwasserstoff und Ammoniakgas vereinigen sich also nach gleichen Volumen.

Durch Chlor wird das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; es entsteht chlorwasserstoffsaures Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff (56.). Es zersetzen sich hierbei 8 Volume Ammoniakgas mit 3 Volumen Chlorgas.

Man hat:

3 Vol. Chlor → 6 Vol. Chlorwasserstoff } Salmiak.
2 Vol. Ammoniak { 1 Vol. Stickstoff; 3 Vol. Wasserstoff → 6 Vol. Chlorwasserstoff
6 Vol. Ammoniak } Salmiak.

$$4\,NH_3 + 3\,Cl = 3\,(NH_3\,.\,HCl) + N.$$

Man stellt den Versuch gewöhnlich in folgender Weise an: In eine lange, an einem Ende verschlossene Röhre giesst man Chlorwasser, so dass dieselbe etwa zu $^9/_{10}$ damit gefüllt ist, und füllt sie hierauf vollständig mit Ammoniakflüssigkeit an. Die Oeffnung verschliesst man mit dem Finger und dreht die Röhre herum. Das leichte, wässerige Ammoniak steigt in der Röhre in die Höhe, und man sieht sogleich viele Blasen von Stickstoffgas sich entwickeln. Dieselbe Zersetzung wird in den Laboratorien öfters zur Darstellung des Stickstoffgases angewendet, wie wir früher beschrieben haben (56.).

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

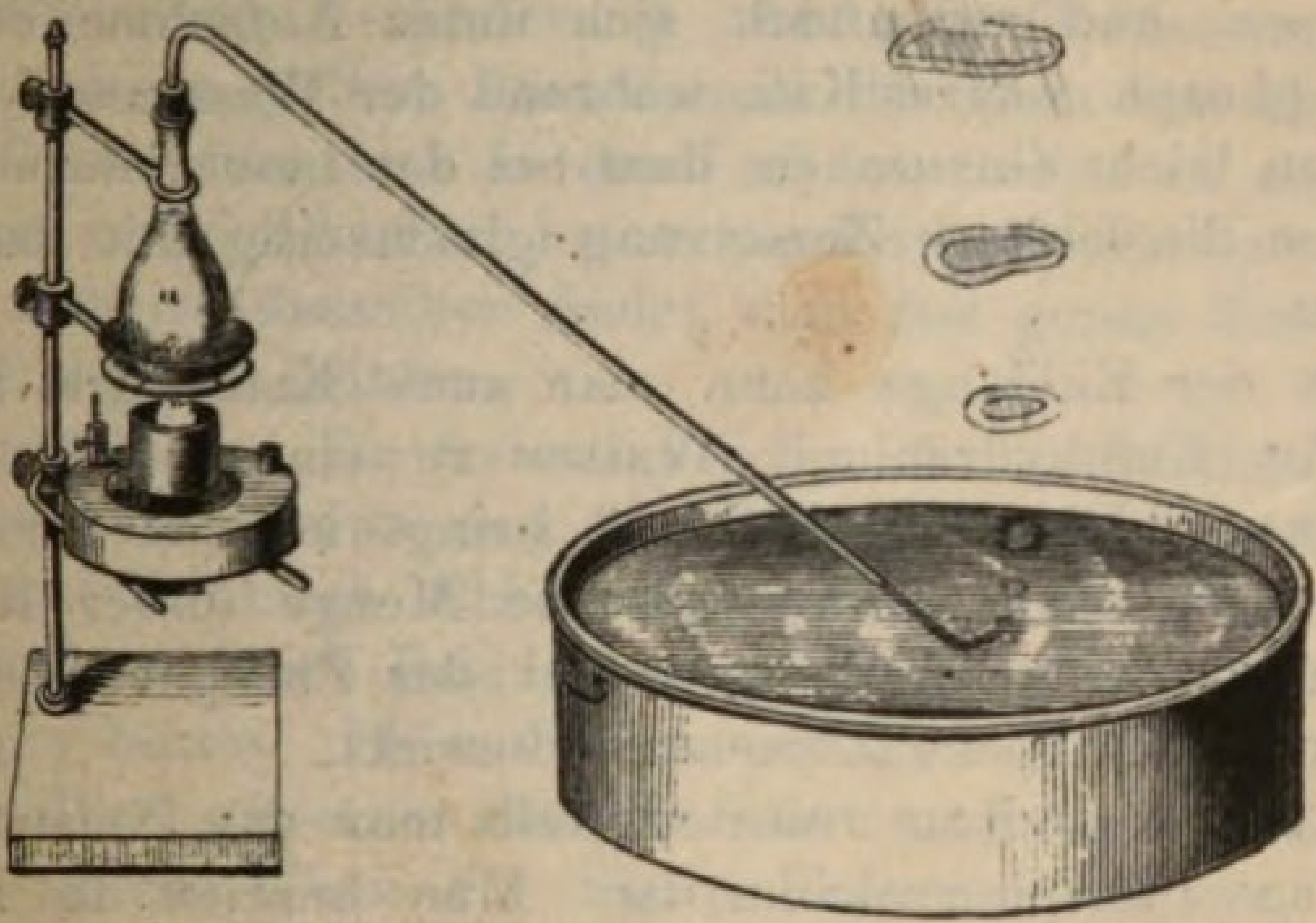
118. Phosphor und Wasserstoff verbinden sich in drei Verhältnissen mit einander; man kennt 1. eine gasförmige Verbindung, welche wir Phosphorwasserstoffgas nennen, 2. eine flüssige, phosphorreichere Verbindung, 3. einen festen, noch mehr Phosphor enthaltenden Stoff.

Man kann das Phosphorwasserstoffgas auf verschiedene Weise darstellen:

Ein kleiner Kolben *a* (Fig. 63) wird zu $^3/_4$ mit concentrirter Kalilauge angefüllt, etwas Phosphor hineingebracht, und gelinde erwärmt. Es entwickeln sich bald kleine Gasblasen, welche sich entzünden, sobald sie an die Luft kommen. Man lässt einen Theil des Gases verloren gehen, bevor man die Gasleitungsröhre befestigt, damit die Luft aus dem Kolben vollständig verdrängt sei. Diese Vorsichtsmaassregel darf nicht versäumt wer-

den, weil das entzündliche Gas, wenn es mit der Luft in dem Kolben in Berührung kommt, in dem abgeschlossenen Raum eine

Fig. 63.



gefährliche Explosion bewirken könnte. Man lässt das Gas unter Wasser austreten; jede Gasblase entzündet sich, sobald sie an die Luft kommt, und erzeugt einen Ring von weissen Nebeln, der sich beim Aufsteigen forwährend erweitert; wenn die Luft ruhig ist, sind diese Ringe sehr regelmässig. Lässt man diese Gasblasen unter eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glocke treten, so ist die Flamme weit glänzender; dieser Versuch muss aber mit der Vorsicht angestellt werden, dass das Phosphorwasserstoffgas nur in kleinen Blasen zutritt, weil sonst leicht eine Explosion entstehen könnte.

Jener Process lässt sich in folgender Weise erklären: Phosphor allein zerlegt das Wasser nicht; ist aber zugleich Kali vorhanden, so bewirkt die Verwandtschaft dieser Basis zu der durch Verbindung von Phosphor mit Sauerstoff entstehenden unterphosphorigen Säure, diese Zersetzung, ähnlich wie die Gegenwart von Schwefelsäure die Zersetzung des Wassers durch Zink bedingt (47.). Ein Theil des Phosphors verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu unterphosphoriger Säure, die ihrerseits sich mit Kali zu unterphosphorigsaurem Kali vereinigt, der Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit einem anderen Theil des Phosphors und entweicht als Phosphorwasserstoff.

Das bei dieser Zersetzung erhaltene Gas enthält häufig Wasserstoffgas beigemengt, welches letztere man leicht nachweisen kann, wenn man zu dem in einer Glocke gesammelten Gas eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bringt, wodurch der

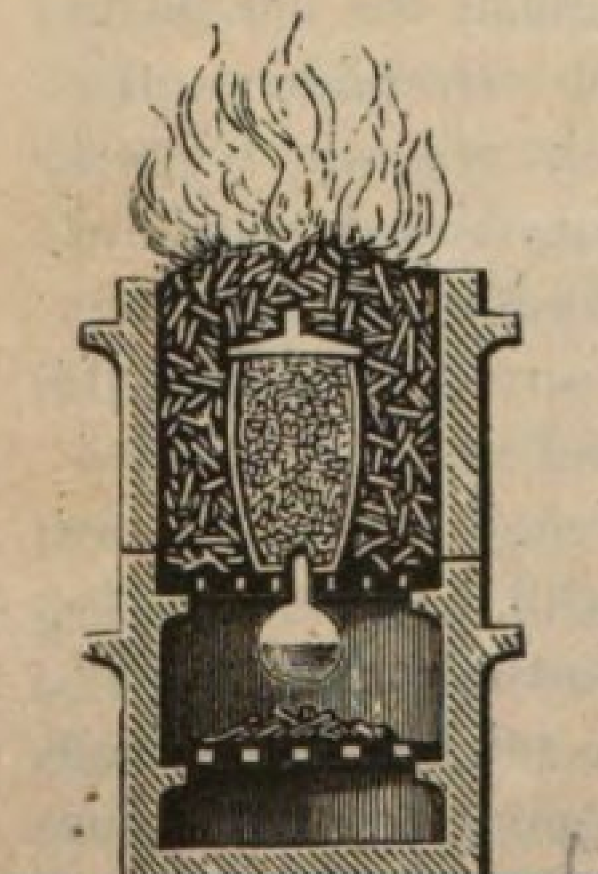
Phosphorwasserstoff absorbirt, der freie Wasserstoff aber zurückgelassen wird. Der freie Wasserstoff rührt von einer weitergehenden Zersetzung des unterphosphorigsauren Kalis her; dieses Salz zersetzt nämlich beim Erwärmen mit überschüssigem Kali das Wasser, und verwandelt sich unter Aufnahme des Sauerstoffs in phosphorsaures Kali, während der Wasserstoff entweicht. Es ist nun leicht einzusehen, dass bei der beschriebenen Darstellungsweise die letztere Zersetzung gleichzeitig mit der ersteren stattfindet.

Statt der Kalilauge kann man auch Kalkhydrat anwenden. Man rührt Kalkhydrat mit Wasser zu einem steifen Brei an, formt daraus kleine Kugeln, und bringt in jede derselben ein Stückchen Phosphor. Eine gewisse Menge dieser Kugeln erwärmt man in einem Kolben, wobei der Phosphor schmilzt und die schon beschriebene Zersetzung bewirkt.

Am besten und am reinsten stellt man das Phosphorwasserstoffgas aus Phosphorcalcium dar. Man bereitet das Phosphorcalcium durch Erhitzen von Kalk in einem Strome von Phosphordampf. Eine schwer schmelzbare Glasröhre, die an einem Ende verschlossen ist, und auf deren Boden man einige Stücke Phosphor gebracht hat, wird mit Kugeln von Kalk, welche man sich durch Glühen von Kalkhydrat bereitet hat, angefüllt; man erhitzt die Röhre zum Glühen und nähert hierauf einige Kohlen dem Ende, wo sich der Phosphor befindet. Der Phosphor streicht in Dampfform durch die Röhre und verbindet sich dabei mit dem Kalk.

Will man eine grössere Menge dieser Verbindung darstellen, so füllt man einen grossen irdenen Tiegel mit Kalkkugeln an (Fig. 64); der Boden des Tiegels hat ein Loch, in welches der Hals eines mit Phosphor gefüllten Kölbchens passt. Der Tiegel wird in der Weise auf den Rost gestellt, dass das Kölbchen mit Phosphor sich unterhalb des Rostes befindet. Man erhitzt denselben zum lebhaften Rothglühen und legt hierauf unter das Kölbchen einige Kohlen, so dass der Phosphor langsam destillirt. Die Phosphordämpfe verbinden sich dann in dem Tiegel mit dem Kalk.

Fig. 64.



Wirft man ein Stück von diesem Phosphorcalcium in Wasser, so entwickelt sich sogleich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

119. Das Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von stinkendem, charakteristischem Geruch. Seine Dichtigkeit beträgt 1,185; Wasser löst nur eine sehr kleine Menge davon auf. Das Gas erleidet bei längerer Aufbewahrung über Quecksilber eine eigenthümliche Veränderung. Auf der Gefässwand bildet sich ein geringer gelber Absatz, und das Gas hat hierauf die Eigenschaft verloren, sich an der Luft von selbst zu entzünden. Sein Volum erleidet hierbei keine merkliche Veränderung, und durch die Analyse desselben findet man fast genau dieselbe Zusammensetzung wie früher.

Man erhält dasselbe freiwillig sich nicht entzündende Phosphorwasserstoffgas, wenn man das Phosphorcalcium nicht durch Wasser, sondern durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt; es entsteht ausserdem durch Erhitzen von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure. Diese Säuren enthalten Wasser; beim Erhitzen derselben zersetzen sich die Säure und das Wasser gleichzeitig, indem ein Theil der Säure Phosphor abgiebt, welcher sich mit dem Wasserstoff des Wassers vereinigt, während der Sauerstoff des Wassers einen anderen Theil der Säure in Phosphorsäure verwandelt.

Der Unterschied in dem Verhalten der beiden, nach verschiedenen Methoden dargestellten Gase rührt daher, dass dem freiwillig sich entzündenden Gase eine kleine Menge eines anderen, mehr Phosphor enthaltenden Phosphorwasserstoffs beigemengt ist, welcher bei gewöhnlicher Temperatur in flüssiger Form erhalten werden kann, und sich entzündet, sobald er mit Luft in Berührung kommt. Man kann diese Flüssigkeit leicht für sich darstellen, wenn man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch eine U-förmige Röhre leitet, und diese in einer Kältemischung abkühlt; in dieser Röhre verdichtet sich neben Wasser, welches fest wird, eine farblose Flüssigkeit, die man in den Theil der Röhre fliessen lässt, in welchem sich kein Eis befindet. Man schmilzt hierauf die Röhre mit der Flüssigkeit vor der Lampe zu. Das aus der U-förmigen Röhre entweichende Gas hat die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden, verloren.

Der flüssige Phosphorwasserstoff ist eine sehr wenig beständige Verbindung, welche sich nur in der Dunkelheit hält, am Licht aber sehr bald in Phosphorwasserstoffgas und einen festen, orangegelben Körper zerfällt, welcher die dritte Verbindung von Wasserstoff mit Phosphor, die am meisten Phosphor enthält, darstellt. Es ist dies der nämliche Körper, welcher sich auf der

Wand der Gefässe absetzt, worin das selbstentzündliche Gas bei der Aufbewahrung die Eigenschaft verloren hat, sich an der Luft freiwillig zu entzünden.

Der flüssige Phosphorwasserstoff zersetzt sich weit leichter in Berührung mit Säuren, wie z. B. mit Chlorwasserstoffsäure; aus diesem Grunde erhält man bei der Zersetzung des Phosphorcalciums mit Chlorwasserstoffsäure immer nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Das reine, von flüssigem Phosphorwasserstoff gut befreite Phosphorwasserstoffgas entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft; man braucht aber die Temperatur nur wenig zu erhöhen, um die Verbrennung desselben zu bewirken; z. B. auf 100° erhitzt, verbrennt es an der Luft.

Es giebt viele Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgas die Eigenschaft, sich freiwillig zu entzünden, rauben; dahin gehören alle diejenigen Stoffe, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen. Andere Körper, namentlich oxydirend wirkende, wie z. B. das Stickstoffoxyd, verleihen dagegen dem Phosphorwasserstoffgas die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit, indem sie eine gewisse Menge desselben zersetzen, demselben Wasserstoff entziehen, und es so in flüssigen Phosphorwasserstoff verwandeln, welcher dem unzersetzten Gase beigemengt bleibt.

Ein sehr einfacher Versuch zeigt, dass in der That der dem Phosphorwasserstoffgas dampfförmig beigemengte flüssige Phosphorwasserstoff ersterem die Eigenschaft ertheilt, sich freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft zu entzünden. Alle brennbaren Gase erhalten nämlich dieselbe Eigenschaft, wenn man ihnen eine kleine Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs dampfförmig beimengt. Bringt man z. B. in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke einen Tropfen flüssigen Phosphorwasserstoff, so erhält man ein Gasgemenge, welches sich augenblicklich entzündet, sobald es mit Luft in Berührung kommt. Die Dämpfe der flüssigen Verbindung fangen an zu brennen und theilen die Entzündung dem Wasserstoffgas mit. Das Phosphorwasserstoffgas besteht aus:

1	Aeq.	Phosphor	31,0
3	»	Wasserstoff	3,0
1	»	Phosphorwasserstoff . .	34,0

oder:

1½	Volum	Wasserstoff . . .	0,1032
¼	»	Phosphordampf .	1,0815
1	»	Phosphorwasserstoff	1,1847.

Die Zusammensetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs wird durch die Formel PH_2 dargestellt.

Die Formel des festen Phosphorwasserstoffs ist endlich P_2H.

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

120. Man kennt zwei Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff; die eine ist gasförmig und heisst Arsenwasserstoffgas; die andere ist fest.

Man stellt das Arsenwasserstoffgas durch Behandlung von Arsenzinn mit concentrirter Salzsäure dar. Das durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen Zinn und 1 Theil Arsen erhaltene Arsenmetall bringt man in ein Kölbchen und übergiesst es darin mit Chlorwasserstoffsäure, die man vorsichtig durch eine Trichterröhre einbringt. Die Entwickelung fängt schon in der Kälte an, wird aber durch gelindes Erwärmen unterstützt. Es entsteht hierbei Chlorzinn, das in dem Kolben zurückbleibt, und Arsenwasserstoffgas entweicht. Das hierbei erhaltene Gas enthält stets etwas freien Wasserstoff beigemengt, weil nicht sämmtliches Zinn mit Arsen in Verbindung getreten ist, und das freie Zinn mit Chlorwasserstoffsäure Wasserstoffgas entwickelt. Die Gegenwart von letzterem kann man leicht durch Einbringen einer Kupfervitriollösung in die das Gas enthaltende Glocke nachweisen, von welcher der Arsenwasserstoff absorbirt, der freie Wasserstoff aber unverändert gelassen wird.

Statt des Arsenzinns kann man auch Arsenzink anwenden.

Mit viel Wasserstoffgas gemengt, erhält man das Arsenwasserstoffgas, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Zink und arseniger Säure oder Arsensäure zusammenbringt.

Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas von widrigem Geruch. Seine Dichtigkeit ist 2,69. Unter gewöhnlichem Druck verdichtet sich dieses Gas bei — 30° zu einer Flüssigkeit. In Berührung mit einem brennenden Körper entzündet sich dasselbe an der Luft, und verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und arseniger Säure; es scheidet sich aber hierbei auf den Wänden der Glocke, in Folge einer unvollständigen Verbrennung, immer ein braunes Pulver ab; dieses ist der feste Arsenwasserstoff.

Durch die Wärme wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt; leitet man das Gas durch eine glühende Röhre, so wird Wasserstoff frei und vor dem zum Glühen erhitzten Theile der Röhre setzt sich ein spiegelnder Ring von metallischem Arsen ab. Man kann mittelst dieser Eigenschaft sehr kleine Mengen von Arsenwasserstoffgas, welche dem Wasserstoffgas beigemengt sind, leicht entdecken (348.).

Das Arsenwasserstoffgas wird von Chlorgas augenblicklich zersetzt; jede einzelne Blase dieses Gases, welche in eine mit Chlorgas gefüllte Glocke eintritt, entzündet sich; es entsteht hierbei Chlorwasserstoffsäure und Chlorarsen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder schwefelsaurem Kupferoxyd entzieht einem Gasgemenge leicht das Arsenwasserstoffgas, während sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Das Silber scheidet sich hierbei metallisch ab, während Wasserstoff und Arsen, letzteres zu arseniger Säure, oxydirt werden.

Das Arsenwasserstoffgas ist äusserst giftig, man muss daher sehr vorsichtig sein, und sorgfältig vermeiden, selbst die kleinsten Mengen davon einzuathmen. Die Zusammensetzung dieses Gases in Aequivalenten ist AsH_3.

Das Wasser löst nur wenig von diesem Gase auf. Ueberlässt man eine mit Arsenwasserstoffgas über Wasser gefüllte Glocke einige Wochen sich selbst, so zersetzt es sich vollständig, und es scheidet sich auf der Wand fester Arsenwasserstoff als ein brauner Absatz ab. Man kennt die Zusammensetzung des letzteren Körpers nicht.

Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metalloïden.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

121. Man kennt bis jetzt fünf verschiedene Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff:

1. das Stickstoffoxydul;
2. das Stickstoffoxyd;
3. die salpeterige Säure;
4. die Untersalpetersäure;
5. die Salpetersäure.

Die in diesen verschiedenen Verbindungen mit derselben Menge von Stickstoff vereinigten Sauerstoffmengen stehen unter sich in dem Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Wir geben demnach diesen Verbindungen folgende Formeln:

1. das Stickstoffoxydul . . NO;
2. das Stickstoffoxyd NO_2;
3. die salpeterige Säure . . NO_3;
4. die Untersalpetersäure . . NO_4;
5. die Salpetersäure NO_5.

Zwei von diesen Verbindungen sind Säuren, nämlich die Salpetersäure und die salpeterige Säure, die anderen drei sind indifferenter Natur. Alle diese Körper werden aus der Salpetersäure dargestellt, weshalb wir mit der Beschreibung dieser Säure anfangen wollen.

Salpetersäure: NO_5.

122. Die Salpetersäure stellt man aus dem salpetersauren Kali (Salpeter) durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure dar. Da die Salpetersäure eine schwächere und zugleich flüchtigere Säure ist, als die Schwefelsäure, so wird sie von dieser aus der Verbindung getrieben und geht bei der Destillation über. Die Gewinnung dieser Säure aus dem Salpeter hat derselben den Namen Salpetersäure verschafft, ehe man ihre Zusammensetzung kannte; später wurde diese Bezeichnung nicht geändert, obgleich sie mit den Regeln der chemischen Nomenclatur nicht in Uebereinstimmung steht; die Säure müsste eigentlich den Namen Stickstoffsäure führen.

Die concentrirteste Säure, welche man auf die angegebene Weise darstellen kann, enthält noch 14 Proc. Wasser; ihr specif. Gewicht ist 1,522 und ihr Siedepunkt 86°. Vermischt man sie mit ein wenig Wasser und destillirt die Mischung, so enthält die anfangs übergehende Flüssigkeit mehr Salpetersäure, als der in der Retorte bleibende Antheil. Taucht man hierbei ein Thermometer in die Retorte, so beobachtet man, wie der Siedepunkt allmälig steigt, bis er 123° beträgt; bei diesem Punkte bleibt er stehen, und die nun übergehende Flüssigkeit besitzt eine unveränderliche Zusammensetzung; sie enthält nämlich 40 Proc. Wasser.

Setzt man dagegen zu der concentrirten Säure viel Wasser und destillirt auch diese Mischung in einer mit einem Thermometer versehenen tubulirten Retorte, so wird das Thermometer zu Anfang etwa 100° anzeigen, aber die Temperatur wird allmälig auf 123° steigen, und hierbei bis zu Ende der Destillation stehen bleiben. Die ersten Antheile des Destillates sind fast reines Wasser, die folgenden enthalten etwas mehr Säure, so dass die Flüssigkeit in der Retorte fortwährend concentrirter wird, bis sie nur noch 40 Proc. Wasser enthält. Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass alle Verbindungen, welche durch Kochen nicht zersetzt werden, unter dem nämlichen Druck bei einer constanten Temperatur sieden. Wenn eine Flüssigkeit in dieser Weise während der ganzen Dauer einer Destillation einen constanten Siedepunkt zeigt, so betrachtet man dieselbe als eine gleichartige Verbindung, und sagt, dass sie eine Verbindung in festen Verhältnissen sei. Die aus 60 Theilen wasserfreier Salpetersäure und 40 Theilen Wasser bestehende Flüssigkeit zeigt also die Eigenschaften einer Verbindung in festen Verhältnissen. Das specif. Gewicht dieser Säure ist 1,42.

In dem ersten Hydrat der Salpetersäure steht der Sauerstoffgehalt des Wassers zu dem Sauerstoffgehalt der wirklichen Säure in dem Verhältniss von 1 : 5; die Formel desselben ist demnach:

$$NO_5 + HO.$$

In dem zweiten Hydrat ist dieses Verhältniss wie 4 : 5, und die Formel desselben ist:

$$NO_5 + 4HO.$$

123. Das erste Salpetersäurehydrat $NO_5 + HO$ wird bei — 50° fest. In reinem Zustande ist es farblos, färbt sich aber am Lichte bald unter Zersetzung gelb, indem es in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, welche letztere in der unzersetzten Säure gelöst bleibt. Die Salpetersäure $NO_5 + HO$ ist also eine sehr wenig beständige Verbindung; auch in der Wärme wird sie sehr leicht zersetzt, so dass selbst durch mehrmalige Destillation schon eine bedeutende Menge davon zerstört wird. Leitet man die Dämpfe von Salpetersäure durch eine zum Glühen erhitzte Porcellanröhre, so zersetzt sich die Säure vollständig in Stickstoff und Sauerstoff. Wenn die Röhre weniger heiss ist, so zerfällt sie in Sauerstoff und Untersalpetersäure.

Versucht man, dem Salpetersäurehydrat das Wasser, welches es enthält, zu entziehen, so zerfällt es in Sauerstoff und salpetrige Säure; dies geschieht z. B., wenn man es mit seinem 4fachen Gewicht von concentrirter Schwefelsäure, oder mit wasserfreier

Phosphorsäure destillirt, welche beide grosse Verwandtschaft zu Wasser haben.

124. Man kann indessen durch Behandlung von salpetersaurem Silberoxyd mit trocknem Chlorgas bei einer Temperatur von 50 — 60° wasserfreie Salpetersäure darstellen; es bildet sich hierbei Chlorsilber, und in den kalt gehaltenen Theilen des Apparates scheidet sich die wasserfreie Salpetersäure in weissen Krystallen ab. Der Sauerstoff des Silberoxyds entweicht gasförmig, vermengt mit Untersalpetersäure und Sauerstoff, welche letztere von der Zersetzung eines Theiles der Salpetersäure abstammen.

Die wasserfreie Salpetersäure schmilzt bei 29,5° und siedet bei 46°. Bei einer wenig ihren Siedepunkt übersteigenden Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und Untersalpetersäure.

125. Das Salpetersäurehydrat besitzt noch grosse Verwandtschaft zum Wasser; es verbreitet an der Luft weisse Nebel und erwärmt sich stark, wenn man es mit Wasser mengt. Wegen ersterer Eigenschaft hat man diese Säure rauchende Salpetersäure genannt. Das Salpetersäurehydrat $NO_5 + HO$ besitzt nämlich im gasförmigen Zustand eine grössere Spannkraft, als die anderen, wasserhaltigeren Hydrate. Wenn daher die Dämpfe des ersten Hydrates in feuchte Luft kommen, und sich mit mehr Wasser vereinigt haben, so kann die entstandene Verbindung nicht mehr als unsichtbares Gas in der Luft bleiben, und eine ansehnliche Menge davon schlägt sich als Nebel nieder.

Das zweite Hydrat $NO_5 + 4HO$ ist weit beständiger als das erste, und zersetzt sich weder unter dem Einfluss des Lichtes, noch bei wiederholter Destillation. Destillirt man es mit etwa seinem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, so kann man ihm $^3/_4$ von seinem Wassergehalt entziehen, und das erste Hydrat $NO_5 + HO$ geht bei der Destillation über. Man wendet am besten keinen zu grossen Ueberschuss von Schwefelsäure an, weil sonst viel Salpetersäure zersetzt werden würde.

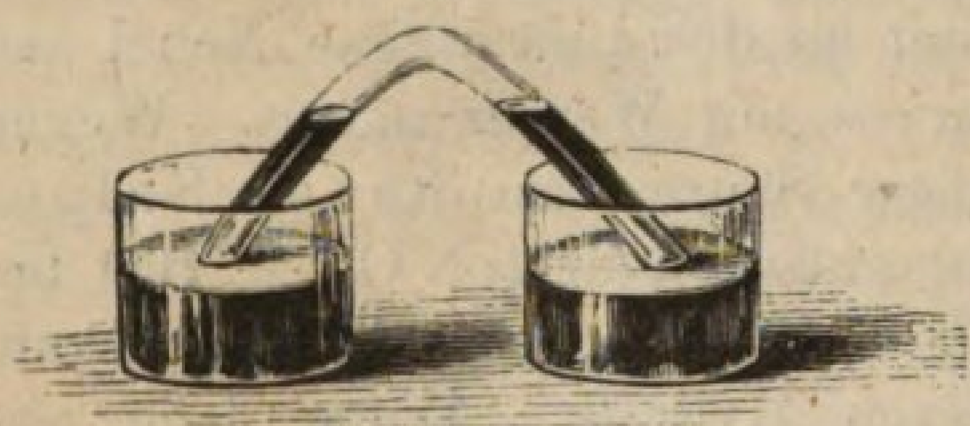
126. Von einer grossen Anzahl von Stoffen wird die Salpetersäure zerlegt, indem sie Sauerstoff an dieselben abgiebt. Schwefel und Kohle zersetzen sie beim Kochen, viele Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Salpetersäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel, welches täglich in den Laboratorien angewendet wird.

Da die concentrirte Salpetersäure eine weit weniger beständige Verbindung ist, als die verdünnte Säure, so lässt sich wohl erwarten, dass sie eine kräftiger oxydirende Wirkung als letztere

Säure ausübt. Dies ist in der That auch der Fall; so werden Schwefel, Phosphor und Kohle weit lebhafter durch das erste Hydrat als durch die verdünnte Säure angegriffen. Bei einigen Metallen zeigt sich jedoch die entgegengesetzte Erscheinung; das Eisen und Zinn werden z. B. von etwas verdünnter Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen, von der concentrirtesten Säure aber durchaus nicht verändert; es erfolgt aber sogleich eine lebhafte Zersetzung, wenn man eine gewisse Menge von Wasser zugiesst.

127. Stickstoff und Sauerstoff können sich unter der Einwirkung des elektrischen Funkens zu Salpetersäure verbinden, wenn Wasser, oder besser noch Wasser und eine starke Basis vorhanden sind. Um dieses zu zeigen, stellt man eine U-förmig gekrümmte, mit Quecksilber gefüllte Röhre (Fig. 65) mit ihren beiden offenen Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Gläser, und lässt in den oberen Theil der U-förmigen Röhre eine gewisse Menge von Luft und etwas Kalilauge treten. Man verbindet hierauf das Quecksilber des einen Glases mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine, und das des anderen Glases durch eine Metallkette mit dem Boden. Durch anhaltendes Drehen der Scheibe der Elektrisirmaschine bewirkt man, dass eine Reihe von elektrischen Funken durch die in der Glasröhre enthaltene Luft schlägt, wodurch die Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff erfolgt. Nachdem eine grosse Anzahl von Funken durchgegangen ist, enthält die Kalilösung eine gewisse Menge von salpetersaurem Kali.

Fig. 65.



Der Stickstoff wird auch durch Ozon (102.) bei Gegenwart von Basen zu Salpetersäure oxydirt.

Das Ammoniak (NH_3) wird leicht in Salpetersäure verwandelt, wenn man es mit Sauerstoffgas gemengt über Platinschwamm oder Eisenoxyd leitet, die auf etwa 300° erhitzt sind. Auch bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Salpetersäure aus Ammoniak, wenn dasselbe, mit Luft vermischt, mit starken Basen und faulenden Stoffen in Berührung kommt. Es gründet sich hierauf die künstliche Salpeterbereitung (367.).

128. Die Salpetersäure wird, wie bereits angegeben wurde, durch Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure dargestellt. Bei dieser Bereitung bieten sich einige Umstände dar, welche wir erwähnen müssen.

Das Kali bildet mit der Schwefelsäure zwei Verbindungen, eine neutrale und eine saure. Letztere enthält doppelt so viel Schwefelsäure als erstere. Die neutrale Verbindung ist wasserfrei und hat die Formel $KO \,.\, SO_3$; die saure Verbindung enthält dagegen eine gewisse Menge von Wasser, welches sie unter 200° nicht abgiebt; ihre Formel ist $KO \,.\, 2\,SO_3 + HO$, welche man auch $\left(\begin{matrix} KO \,.\, SO_3 \\ HO \,.\, SO_3 \end{matrix}\right)$ schreibt; im letzteren Falle betrachtet man sie als ein Doppelsalz, entstanden durch Vereinigung von neutralem schwefelsaurem Kali ($KO \,.\, SO_3$) mit Schwefelsäurehydrat ($HO \,.\, SO_3$).

Setzt man zu 1 Aequivalent Salpeter ($KO \,.\, NO_5$) 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat $2\,(SO_3 + HO)$, so kann $\left(\begin{matrix} KO \,.\, SO_3 \\ HO \,.\, SO_3 \end{matrix}\right)$ und $NO_5 + HO$ (oder $HO \,.\, NO_5$) entstehen, d. h. doppeltschwefelsaures Kali und Salpetersäurehydrat. Dieses findet auch in der That statt, die Salpetersäure kann durch einfache Destillation von dem sauren schwefelsauren Kali leicht getrennt werden.

Die geeignetsten Verhältnisse für das Gelingen der Operation sind folgende:

100 salpetersaures Kali	46,6 Kali 53,4 Salpetersäure
96,8 Schwefelsäure .	79,1 Schwefelsäure 17,7 Wasser,

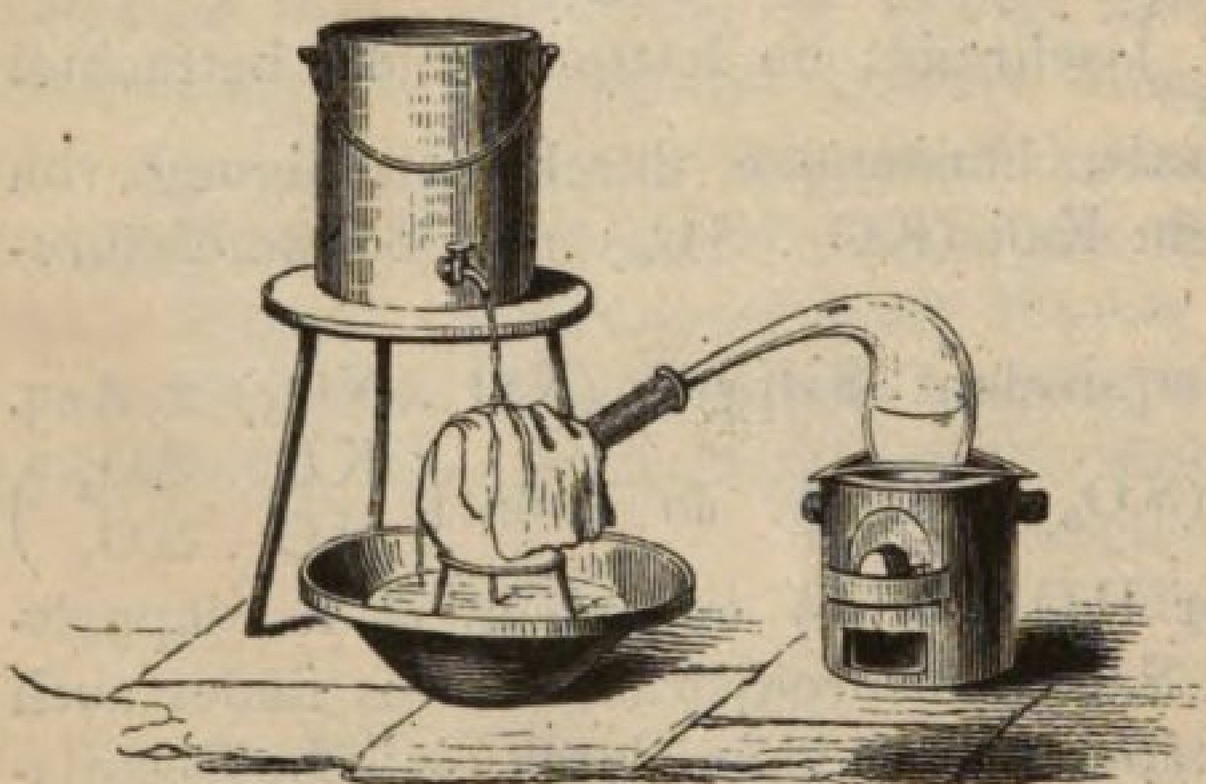
woraus 62,3 Salpetersäurehydrat erhalten wird.

Setzt man aber zu 1 Aequivalent Salpeter $KO \,.\, NO_5$ nur 1 Aequivalent Schwefelsäure $HO \,.\, SO_3$, so wird die Zersetzung weit verwickelter; es wird dann nämlich nur $\frac{1}{2}$ Aequivalent Salpeter zersetzt, es destillirt also nur $\frac{1}{2}$ Aequivalent Salpetersäure über, und in der Retorte bleibt $\frac{1}{2}\left(\begin{matrix} KO \,.\, SO_3 \\ HO \,.\, SO_3 \end{matrix}\right)$ nebst $\frac{1}{2}$ Aeq. unzersetztem Salpeter $\frac{1}{2}$ ($KO \,.\, NO_5$). Erhöht man hierauf die Temperatur, so findet zwischen dem sauren schwefelsauren Kali und dem unzersetzt gebliebenen Salpeter eine weitere Zersetzung statt, indem neutrales schwefelsaures Kali entsteht und Salpetersäurehydrat frei wird. Da aber die Temperatur, in welcher letztere Salpetersäure frei wird, zu ihrer Zersetzung hinreichend hoch ist, so erhält man nur rothe Dämpfe und keine Salpetersäure.

Die rauchende Salpetersäure wird in den Laboratorien aus einer Mischung gleicher Theile von Salpeter und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Man bringt den Salpeter in eine gläserne Retorte und giesst durch einen mit einer langen Röhre

versehenen Trichter die Säure hinzu, so dass sie den Hals der Retorte nicht benetzt, weil sie sonst während der Destillation in die Vorlage rinnen und das Destillat verunreinigen würde. Man steckt den Hals der Retorte in einen, durch fortwährendes Auftropfen von Wasser kalt gehaltenen Kolben (Fig. 66). Bei der Zusammensetzung des Apparates darf man keinen Kork anbringen, weil die concentrirte Salpetersäure denselben heftig angreift, so dass dieser in dem Dampf der Säure sogar Feuer fangen kann.

Fig. 66.



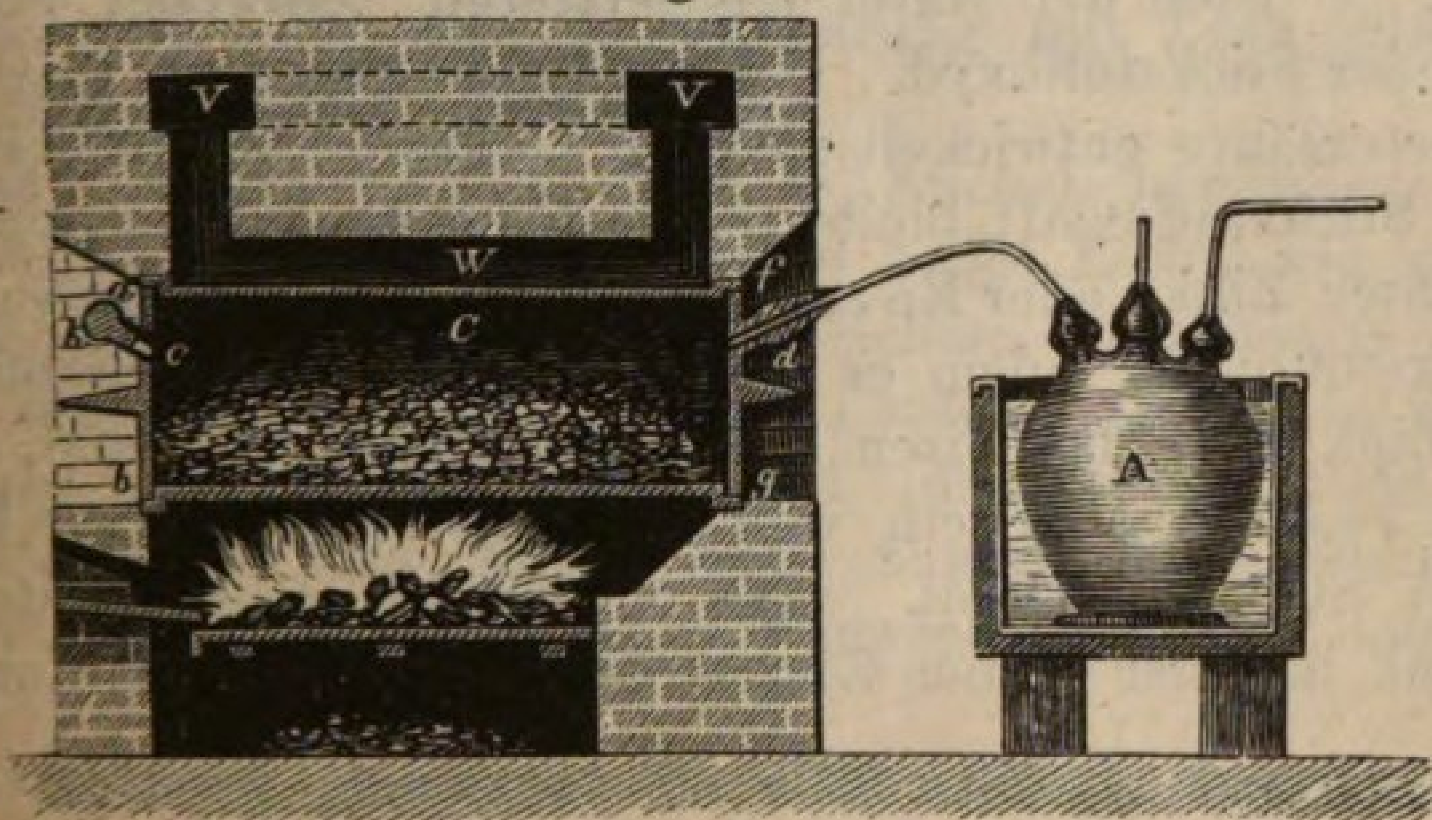
Anfangs bilden sich rothe Dämpfe, von der Zersetzung der ersten frei werdenden Antheile von Salpetersäure herrührend, weil diese nothwendiger Weise mit einer bedeutenden Menge von concentrirter Schwefelsäure, welche noch nicht mit Kali in Verbindung getreten ist, in Berührung kommt; hierdurch wird die Salpetersäure in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt. Erwärmt man vorsichtig, so geht der grösste Theil der Salpetersäure unzersetzt über, und erst gegen das Ende der Operation treten wieder reichliche rothe Dämpfe auf, welche die Retorte erfüllen. Man unterbricht alsbald die Operation und nimmt die in der Vorlage condensirte Flüssigkeit weg. Auch dieses zweite Auftreten von rothen Dämpfen lässt sich leicht erklären; wenn fast sämmtliches salpetersaures Kali zersetzt ist, muss die Masse etwas flüssig werden, damit auch die letzten Antheile von salpetersaurem Kali mit der Schwefelsäure in Berührung kommen; dies geschieht aber nur durch ziemlich starke Erhöhung der Temperatur, welche schon zur Zersetzung der geringen Menge der frei werdenden Salpetersäure ausreicht.

Die übergegangene Säure ist nicht rein; sie ist durch aufgelöste Untersalpetersäure gelb gefärbt und kann ausserdem etwas übergerissene Schwefelsäure enthalten. Zu ihrer Reinigung digerirt man sie zuerst mit etwas feingepulvertem salpetersaurem Bleioxyd, und destillirt sie abermals aus einer Retorte; die zuerst übergehende Säure fängt man für sich auf, weil sie Untersalpetersäure enthält; später wechselt man die Vorlage und sammelt die

übergehende reine Salpetersäure auf. Man unterbricht am besten die Operation, bevor sämmtliche Flüssigkeit überdestillirt ist, weil die letzten Antheile wieder durch etwas Untersalpetersäure verunreinigt sein können, welche von der Zersetzung der Salpetersäure an den von Flüssigkeit freien, und daher stärker erhitzten Theilen der Retorte herrührt.

In den Fabriken wendet man statt der Glasretorten häufig gusseiserne Cylinder an, die horizontal in die Oefen eingemauert sind. Die beim Erhitzen verdampfende Salpetersäure wird in grossen Flaschen von Steinzeug *A* (Fig. 67), die durch Wasser abgekühlt werden, verdichtet.

Fig. 67.



129. Die käufliche Salpetersäure ist für ihre meisten Anwendungen in den Laboratorien hinlänglich rein, für gewisse Zwecke jedoch, namentlich für Untersuchungen, wo man eine sehr reine Säure braucht, muss sie noch einem besonderen Reinigungsprocess unterworfen werden. Da nun die käufliche Säure gewöhnlich Chlor und Schwefelsäure enthält, so versetzt man sie mit einer kleinen Menge einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und destillirt sie hierauf in einer gläsernen Retorte. Man wendet hierzu denselben Apparat an, welchen wir zur Darstellung der reinen Chlorwasserstoffsäure benutzt haben (Fig. 52).

130. Man bestimmt die Zusammensetzung der wasserfreien Salpetersäure durch die Analyse eines wasserfreien salpetersauren Salzes, z. B. des salpetersauren Bleioxyds.

Man findet hierbei in 100 Gewichtstheilen Salpetersäure:

Stickstoff	25,93
Sauerstoff	74,07
	100,00

oder in Raumtheilen ausgedrückt:

1 Volum Stickstoff, dessen Gewicht	.	0,9713
$2\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff, deren Gewicht		2,7640
zusammen	. . .	3,7353.

Setzt man nämlich die Proportion:

3,7353 : 100 Salpetersäure = 0,9713 : x Stickstoff,

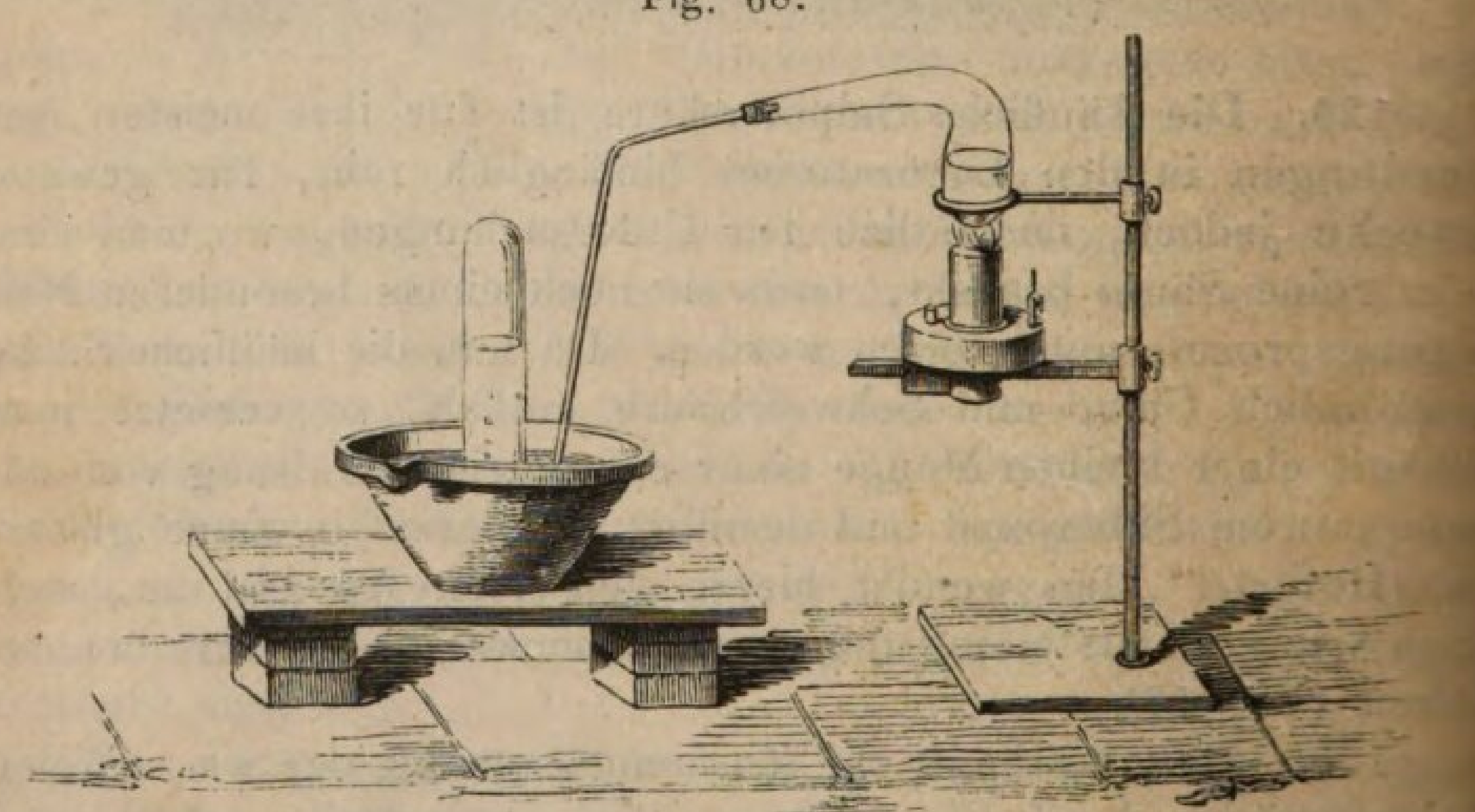
an, so findet man x = 25,99, welches der durch den Versuch in 100 Theilen Salpetersäure gefundenen Stickstoffmenge sehr nahe kommt.

Stickstoffoxydul: NO.

131. Lässt man Salpetersäure auf ein Metall einwirken, so entsteht, je nach der Natur des letzteren, entweder Stickstoffoxydul oder Stickstoffoxyd. Beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure entwickelt sich ein Gemenge von Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd; bleibt dieses Gemenge aber einige Tage mit feuchter Zink- oder Eisenfeile in Berührung, so zersetzt sich das Stickstoffoxyd, indem es einen Theil seines Sauerstoffgehalts an das Zink oder das Eisen abgiebt. in Stickstoffoxydul.

Wir besitzen aber ein weit bequemeres Mittel zur Darstellung von Stickstoffoxydul. Man erhitzt nämlich salpetersaures Ammoniak in einer kleinen Glasretorte (Fig. 68), welche mit einer

Fig. 68.



Gasleitungsröhre versehen ist; das Salz schmilzt anfangs ruhig, entwickelt hierauf eine Menge von Gasblasen, die man entweder über Quecksilber oder über Wasser auffängt, und in dem Hals der Retorte scheidet sich Wasser ab. Man muss hierbei das Feuer der Spirituslampe so weit mässigen, dass keine zu rasche

Gasentwickelung stattfindet. Das salpetersaure Ammoniak vermindert sich allmälig und verschwindet zuletzt vollständig, indem es sich geradeauf in Stickstoffoxydul und in Wasser zersetzt. Das salpetersaure Ammoniak hat die Formel:

$$NH_3\ HO\ .\ NO_5;$$

in der Hitze zerfällt es in 2 Aequivalente Stickstoffoxydul: 2 NO und 4 Aequivalente Wasser: 4 HO. Es ist nämlich:

$$NH_3\ HO\ .\ NO_5 = 2\,NO + 4\,HO.$$

132. Das Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, seine Dichtigkeit ist = 1,527. Es verdichtet sich bei 0° unter einem Druck von etwa 30 Atmosphären zu einer Flüssigkeit; in einer Kälte von 100° unter Null nimmt es den festen Zustand an. In Berührung mit Luft erleidet das Stickstoffoxydul keine Veränderung.

Eine glühende Kohle fährt in Stickstoffoxydulgas fort zu brennen und entwickelt dabei ein so helles Licht, wie im Sauerstoffgas. Ein Zündhölzchen, an welchem noch einige glühende Punkte sich zeigen, entzündet sich, sobald man es in Stickstoffoxydulgas bringt, und brennt mit glänzendem Licht. Diese Eigenschaft ist also nicht dem Sauerstoffgas allein eigenthümlich, und könnte zu einer Verwechselung der beiden Gase führen.

Der schwach brennende Schwefel erlischt, wenn man ihn in eine mit Stickstoffoxydul gefüllte Flasche taucht; brennt aber eine beträchtliche Menge desselben, so fährt diese in dem Gase sehr lebhaft zu brennen fort. Auch der Phosphor verbrennt in diesem Gas mit sehr glänzendem weissem Licht.

Man sieht hieraus, dass die Verbrennung der Körper im Stickstoffoxydulgas weit lebhafter vor sich geht, als in atmosphärischer Luft, worüber man sich nicht wundern darf, da dieses Gas in einem Raumtheil $\frac{1}{2}$ Raumtheil Sauerstoff enthält, während in der atmosphärischen Luft der Sauerstoff nur $\frac{1}{5}$ Volum beträgt. In der atmosphärischen Luft ist aber der Sauerstoff mit dem Stickstoff nur vermengt, während in dem Stickstoffoxydul beide mit einander verbunden sind; der brennende Körper muss also, um in letzterem verbrennen zu können, sich unter Umständen befinden, in welchen er diese Verbindung zerstören kann; im Allgemeinen muss daher ein Körper, wenn er in dem Stickstoffoxydul verbrennen soll, auf eine höhere Temperatur erhitzt sein.

Wir haben gesehen, dass die atmosphärische Luft nur in Folge ihres Sauerstoffgehaltes die Respiration unterhält. Die

eigentlichen Respirationsthätigkeiten gehen auch in einer Atmosphäre von Stickstoffoxydul fort, und gewisse Thiere können mehrere Stunden lang in diesem Gas leben. Der bei der Respiration stattfindende Verbrennungsprocess ist also lebhaft genug, um eine Zersetzung des Stickstoffoxyduls bewirken zu können. Ein lange Zeit anhaltender Aufenthalt des Thieres in diesem Gas bringt indessen in seinem Körper hinlänglich bedeutende Störungen hervor, um den Tod zur Folge zu haben.

Das von Menschen eingeathmete Stickstoffoxydulgas bewirkt eine Art Trunkenheit, welche, wie man sagt, von angenehmen Gefühlen begleitet ist. Man hat diese Eigenschaft schon kurz nach der Entdeckung des Gases bemerkt, und dasselbe daher Lustgas genannt. Man darf zu diesem Versuche nur ganz reines Stickstoffoxydulgas anwenden, weil das chlorhaltige, welches man aus unreinem, salmiakhaltigem, salpetersaurem Ammoniak erhält, die Athmungsorgane bedeutend angreifen würde.

Salmiak: $ClH \cdot NH_3$

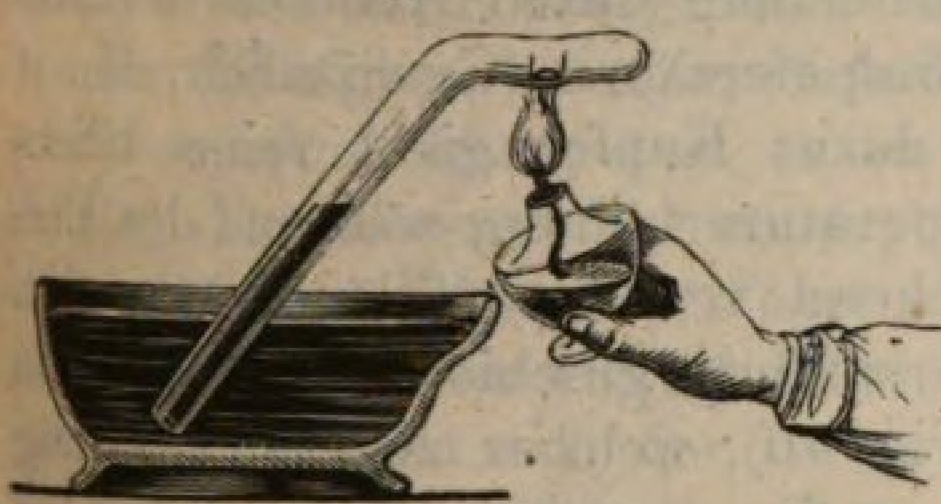
Das Stickstoffoxydulgas wird, wie erwähnt, bei 0° unter einem Druck von 30 Atmosphären flüssig. Flüssiges Stickstoffoxydul lässt sich in ansehnlicher Menge, durch Zusammenpressen des Gases in einem starken, mit schmelzendem Eis umgebenen Metallgefäss, mittelst einer Druckpumpe darstellen. Oeffnet man den unten befindlichen Hahn dieses Gefässes, so wird ein Theil des Stickstoffoxyduls gasförmig, und erkältet hierbei das Uebrige so sehr, dass dieses sich nicht verflüchtigt, sondern sogar theilweise in weissen schneeförmigen Flocken fest wird. Der flüssige Theil kann in einer Röhre gesammelt und darin, mehr als eine halbe Stunde lang, offen aufbewahrt werden.

Beim Eintauchen eines Metalls in diese Flüssigkeit entsteht ein Zischen, wie wenn man ein glühendes Eisen in Wasser taucht. Auch des Quecksilber zeigt diese Erscheinung und wird bald fest und dem Silber gleich aussehend. Das Kalium, welches das gasförmige Stickstoffoxydul in der Wärme leicht zersetzt, ändert sich in Berührung mit der Flüssigkeit nicht. Mit Kohle, Schwefel, Phosphor und Jod tritt dasselbe ein. Das bei gewöhnlichem Druck der Atmosphäre flüssige Stickstoffoxydul besitzt eine sehr niedrige Temperatur, die man auf — 87° schätzt. Bringt man es unter die Glocke einer Luftpumpe und pumpt rasch aus, so fällt die Temperatur noch viel tiefer, und ein Theil gefriert als weisser Schnee. Bringt man in das im leeren Raume verdampfende flüssige Stickstoffoxydul eine mit demselben Stoff angefüllte zugeschmolzene Glasröhre, so gefriert dieser zu einer festen, vollkommen dursichtigen Masse.

133. Die Analyse des Stickstoffoxydulgases lässt sich leicht in folgender Weise ausführen:

Man misst eine gewisse Menge des Gases in der graduirten Glocke ab, und bringt das Gas hierauf in eine gekrümmte Röhre von der (in Fig. 69) dargestellten Form. Mittelst eines Eisendrahts führt man ein Stück Kalium ein und erhitzt mit einer Spirituslampe. Das Kalium zersetzt das Stickstoffoxydulgas unter lebhaftem Erglühen, und macht, indem es den Sauerstoff aufnimmt, den Stickstoff frei. In dem Momente der Zersetzung muss man die Röhre fest in der Hand halten, weil sie sonst in Folge der Explosion aus der Wanne geschleudert werden könnte. Nachdem die Röhre erkaltet ist, bringt man das Gas in die frühere graduirte Glocke zurück und sieht leicht, dass das Volum desselben in Folge der Zersetzung nicht abgenommen hat. Es ergiebt sich hieraus, dass das Stickstoffoxydulgas sein gleiches Volum Stickstoff enthält.

Fig. 69.



Zieht man von dem Gewicht eines Volums Stickstoffoxydulgas, oder von der Dichtigkeit dieses Gases 1,527
das Gewicht von 1 Vol. Stickstoff oder dessen Dichtigkeit 0,972
ab, so bleibt 0,555

welches sehr nahe $\frac{1,1056}{2} = 0,5528$ oder der halben Dichtigkeit des Sauerstoffgases ist.

1 Volum Stickstoffoxydulgas enthält also:

1 Volum	Stickstoff	0,972
½ „	Sauerstoff	0,553
		1,525

und wenn man die Proportion:

$$1,525 : 0,972 = 100 : x$$

ansetzt, worin x das Gewicht des in 100 Gewichtstheilen Stickstoffoxydul enthaltenen Stickstoffs darstellt, so findet man, dass das Stickstoffoxydul in 100 Gewichtstheilen enthält:

Stickstoff	63,77
Sauerstoff	36,23
	100,00.

Bei diesem Versuch kann man statt des Kaliums auch Schwefel-

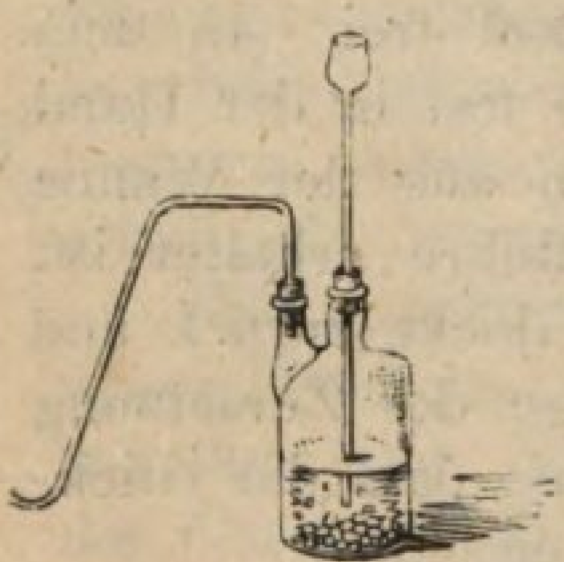
barium anwenden, welches sich mit dem Sauerstoff verbindet und in schwefelsauren Baryt übergeht.

Die Analyse des Stickstoffoxyduls lässt sich auch in dem Eudiometer mit Wasserstoffgas ausführen.

Stickstoffoxyd: NO_2.

134. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen der Metalle in gehörig verdünnter Salpetersäure. Gewöhnlich nimmt man Kupfer oder Quecksilber dazu; Kupfer giebt reines Stickstoffoxyd, wenn man eine Temperaturerhöhung während der Einwirkung verhindert und hinreichend verdünnte Säure anwendet.

Fig. 70.



Die Darstellung geschieht in demselben Apparat (Fig. 70), welcher zur Entwickelung von Wasserstoffgas angewendet wird. Auf den Boden der Flasche bringt man Kupferdrehspähne, bedeckt dieselben mit einer Schicht von Wasser und giesst durch die Trichterröhre allmälig und in kleinen Portionen Salpetersäure zu. Man kann das entweichende Gas entweder über Quecksilber oder über Wasser auffangen; letzteres nimmt $^1/_{20}$ seines Volums davon auf.

Sehr reines Stickstoffoxydgas kann man durch Erwärmen von Salpeter mit einer Lösung von Einfach-Chloreisen in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure erhalten.

$$6 . FeCl + KO . NO_5 + 4\ HCl = NO_2 + 3\ (Fe_2\ Cl_3) + KCl + 4\ HO.$$

Will man auf diese Weise Stickstoffoxydgas darstellen, so nimmt man zwei gleiche Volume von wässeriger Chlorwasserstoffsäure, löst in dem einen Eisenfeile unter Erwärmen zu Einfach-Chloreisen auf, und fügt dann das zweite Volum Chlorwasserstoffsäure hinzu. Zu diesem Gemenge wird endlich Salpeter gebracht.

135. Das Stickstoffoxyd ist ein farbloses Gas, welches bis jetzt durch den stärksten Druck noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden konnte. Seine Dichtigkeit beträgt 1,039.

Sobald es mit Luft zusammenkommt, bildet es rothe Dämpfe, indem es den Sauerstoff derselben aufnimmt und dadurch in Untersalpetersäure übergeht; diese Dämpfe haben eine stark saure Reaction.

Das Stickstoffoxydgas besitzt selbst keine sauren Eigenschaften, wie man leicht aus folgendem Versuch ersehen kann: Man

fängt das Stickstoffoxyd in einer Glocke über Quecksilber auf und lässt dazu Lackmustinctur aufsteigen, welche ihre blaue Farbe beibehält, sich aber röthet, sobald einige Blasen von Sauerstoffgas eingebracht werden.

Ein glühendes Hölzchen entzündet sich in einer mit Stickstoffoxyd angefüllten Glocke nicht, aber eine stark glühende Kohle brennt darin mit grossem Glanz.

Der Phosphor kann in Stickstoffoxydgas bis zum Schmelzen erhitzt werden, ohne dass er zu brennen anfängt, was unter gleichen Verhältnissen in atmosphärischer Luft stets geschieht. Der entzündete Phosphor fährt aber in Stickstoffoxydgas fort zu brennen, und entwickelt dabei ein glänzenderes Licht als in der Luft, welches sich der Lichterscheinung des im Sauerstoffgas verbrennenden Phosphors nähert.

Brennender Schwefel erlischt im Stickstoffoxydgas.

Das Stickstoffoxyd ist also zur Unterhaltung der Verbrennung weniger geeignet, als das Stickstoffoxydul, obwohl es auf die gleiche Stickstoffmenge doppelt soviel Sauerstoff enthält, als letzteres. Es folgt hieraus, dass Stickstoff und Sauerstoff in dem Stickstoffoxyd mit grösserer Kraft verbunden sind als in dem Stickstoffoxydul.

Das Stickstoffoxyd wird von einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul absorbirt, wobei diese eine sehr dunkelbraune Farbe annimmt. Man kann diese Eigenschaft zur Trennung des Stickstoffoxydgases vom Stickstoffoxydul benutzen.

Das Stickstoffoxyd löst sich auch in concentrirter Salpetersäure in bedeutender Menge auf; dabei findet eine wechselseitige Zersetzung statt: das Stickstoffoxyd entzieht nämlich der Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs und beide gehen hierdurch in salpeterige Säure über; die Flüssigkeit färbt sich hierbei in dem Maasse, als mehr salpeterige Säure entsteht, immer mehr dunkelbraun. Je verdünnter die Salpetersäure ist, um so beständiger bleibt sie, und eine um so geringere Menge derselben wird von Stickstoffoxyd zersetzt; enthält die Salpetersäure viel Wasser, ist sie *sehr verdünnt*, so wird sie von Stickstoffoxyd gar nicht zersetzt.

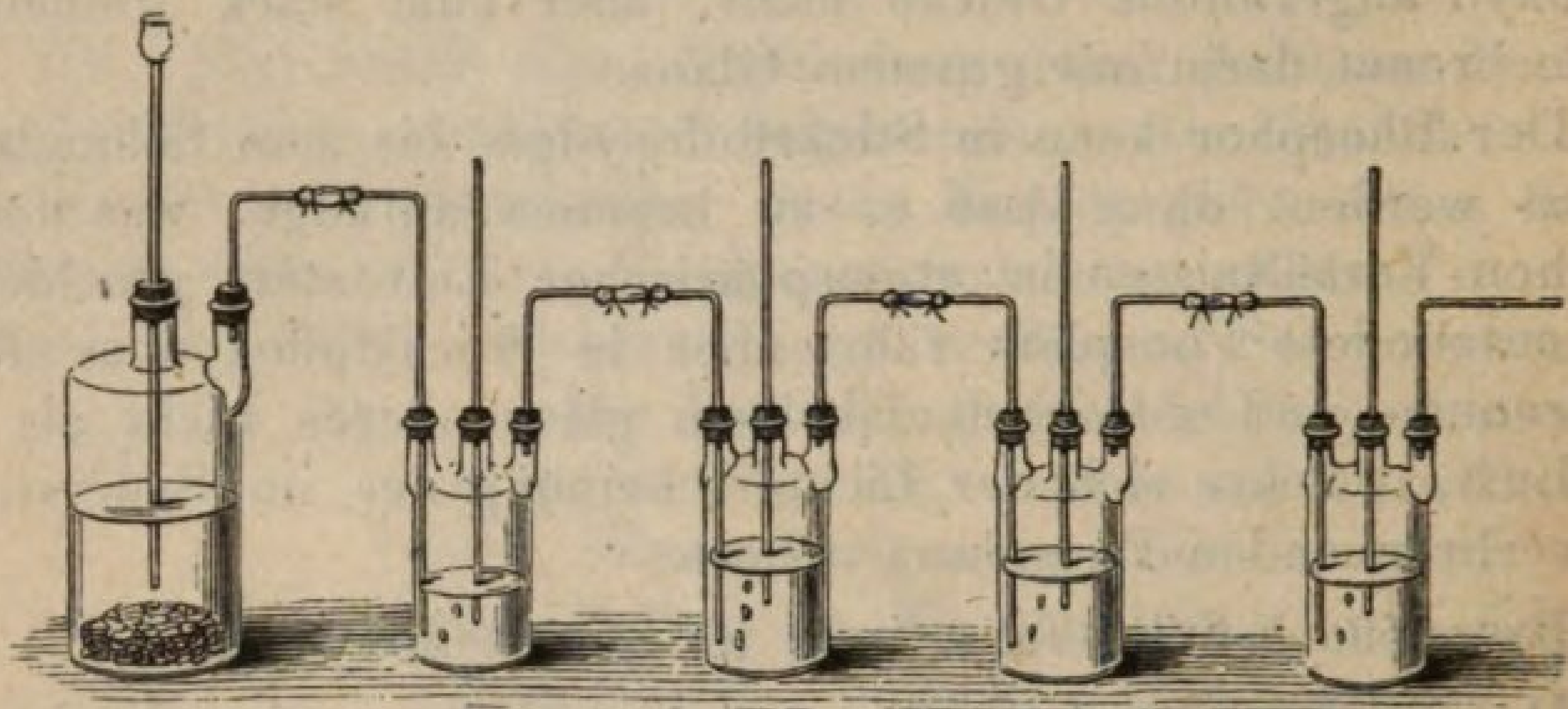
Diese Lösungen von Stickstoffoxyd in mehr oder weniger concentrirter Salpetersäure besitzen ausserordentlich verschiedene Farben. Das erste Salpetersäurehydrat giebt damit eine braune Flüssigkeit; eine etwas verdünntere Säure giebt eine gelbe Lösung. Eine Säure von 1,35 specifischem Gewicht nimmt eine

grüne, die von 1,25 eine hellblaue Farbe an, und eine Säure von noch geringerem specifischen Gewicht färbt sich gar nicht.

Man stellt den Versuch am besten in folgender Weise an:

Eine grosse zweihalsige Entbindungsflasche (Fig. 71), aus

Fig. 71.



welcher man Stickstoffoxyd entwickelt, wird mit einer Reihe dreihalsiger Flaschen, in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise, verbunden. Die zwei ersten Flaschen enthalten möglichst concentrirte Salpetersäure, die dritte verdünntere von 1,45 specifischem Gewicht, die vierte von 1,35 specifischem Gewicht, eine fünfte enthält Säure von 1,25 und eine sechste von 1,10.

Die Flüssigkeit in der ersten Flasche färbt sich zuerst braun, ändert aber bald ihre Farbe, weil das Stickstoffoxyd fortwährend Wasserdampf mit sich bringt, welcher sich in der Salpetersäure verdichtet und dieselbe verdünnter macht. In der zweiten Flasche färbt sich die Flüssigkeit braun, in der dritten gelb, in der vierten grün, in der fünften blau; die sechste Flasche bleibt ungefärbt.

136. Die Analyse des Stickstoffoxydgases wird in einer gekrümmten Röhre, in gleicher Weise wie bei dem Stickstoffoxydul, mittelst Kalium ausgeführt. Nach beendigter Zersetzung findet man das Volum des Gases um die Hälfte vermindert; 1 Volum Stickstoffoxyd enthält also $\frac{1}{2}$ Volum Stickstoff.

Zieht man von der Dichtigkeit des Stickstoffoxyds . . 1,039

die halbe Dichtigkeit des Stickstoffs $\frac{0,972}{2}$ = ... 0,486

ab, so bleibt 0,553,

welches mit der halben Dichtigkeit des Sauerstoffs $\frac{1,1056}{2}$ = 0,553

übereinkommt.

1 Volum Stickstoffoxydgas enthält also:

½ Volum Stickstoff	0,486
½ Volum Sauerstoff	0,553
	1,039,

die ohne Verdichtung mit einander verbunden sind, und die Zusammensetzung des Stickstoffoxyds in Gewichtstheilen ist:

Stickstoff	46,66
Sauerstoff	53,34
	100,00.

Die Analyse dieses Gases lässt sich auch mittelst Wasserstoff in dem Eudiometer ausführen.

Salpeterige Säure: NO_3.

137. Die salpeterige Säure lässt sich in reinem Zustande nur schwierig darstellen.

Man erhält dieselbe, wenn man durch eine U-förmige, in einer Kältemischung befindliche Röhre eine Mischung von 4 Raumtheilen Stickstoffoxydgas und 1 Raumtheil Sauerstoffgas leitet, die man aus gehörig regulirten Gasometern vorher zusammentreten lässt. Zur Kältemischung nimmt man gestossenes Eis und krystallisirtes Chlorcalcium, wodurch die Temperatur auf − 40° erniedrigt werden kann. In der erkälteten Röhre verdichtet sich eine blaugefärbte Flüssigkeit; nimmt man mehr Sauerstoffgas, so bildet sich statt der salpeterigen Säure Untersalpetersäure; aber selbst bei dem Vermischen der Gase in dem angegebenen Verhältniss ist die Beimengung von etwas Untersalpetersäure kaum zu vermeiden.

Die salpeterige Säure erzeugt sich häufig bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe, z. B. auf Stärkmehl; aber in diesem Falle ist sie immer mit viel Untersalpetersäure vermengt.

Mit sehr kaltem Wasser mischt sich die salpeterige Säure ohne Zersetzung; sobald aber die Temperatur sich ein wenig erhöht, tritt Zersetzung ein, indem Stickstoffoxydgas entweicht und Salpetersäure in dem Wasser gelöst bleibt.

Die salpeterige Säure kann leicht in Verbindung mit Basen erhalten werden. Erhitzt man in einer schwer schmelzbaren Glasretorte salpetersaures Kali vorsichtig, so bemerkt man, dass bei der stattfindenden Zersetzung anfangs nur Sauerstoffgas entweicht, und erst später, in einer höheren Temperatur, mischt sich dem Sauerstoffgas auch Stickstoffgas bei. In dem ersten

Abschnitte der Zersetzung verwandelt sich das salpetersaure Kali $KO . NO_5$ in salpeterigsaures Kali $KO . NO_3$; hält man die Zersetzung daher in dem Augenblicke ein, in welchem das entweichende Gas Stickstoff zu enthalten anfängt, so besteht der Rückstand vorzugsweise aus salpeterigsaurem Kali. Man behandelt denselben mit Alkohol, welcher das salpeterigsaure Kali löst und das salpetersaure Kali ungelöst zurücklässt. Durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu der Lösung des salpeterigsauren Kalis erhält man einen weissen Niederschlag von salpeterigsaurem Silberoxyd.

100 Theile salpeterige Säure enthalten:

Stickstoff	36,84
Sauerstoff	63,16
	100,00,

und dies giebt, in Raumtheilen berechnet:

1 Volum Stickstoff.	0,9713
$1\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff. . . .	1,6584
	2,6297.

Untersalpetersäure: NO_4.

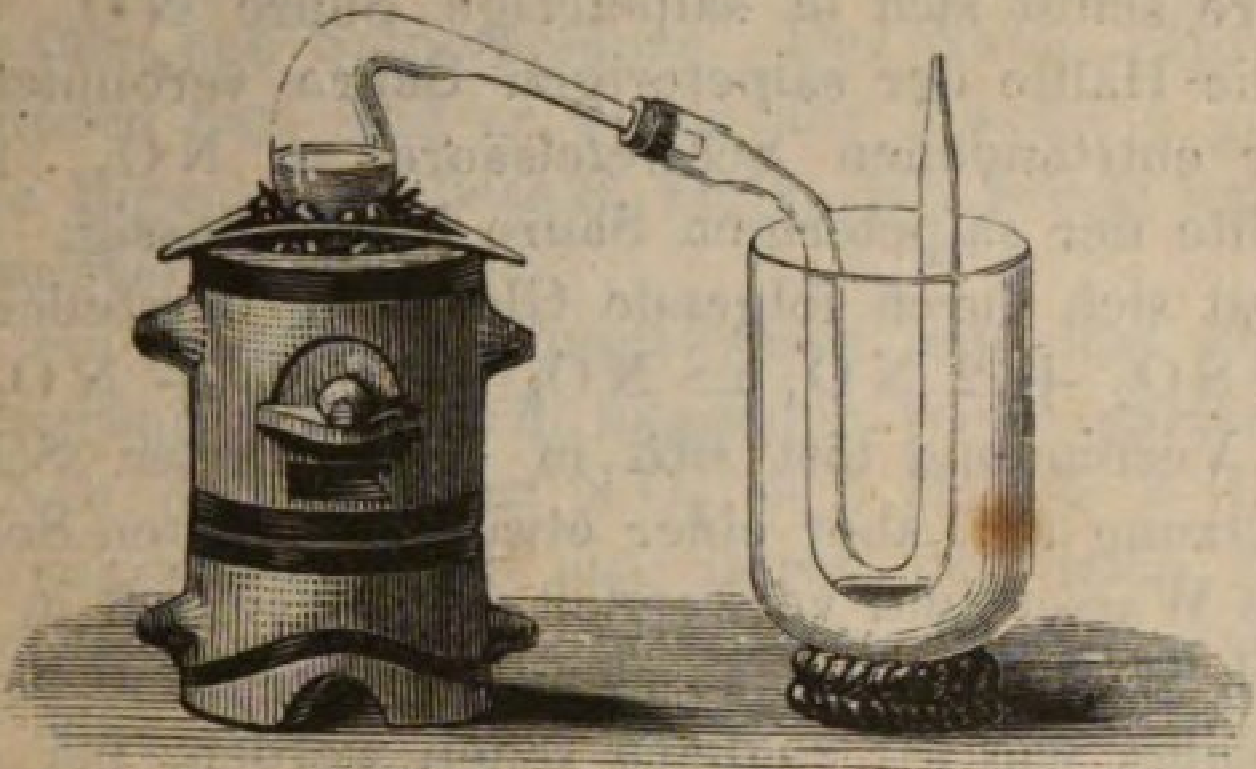
138. Bei der Darstellung der Salpetersäure erhält man, wie wir (128.) gesehen haben, zu Anfang und zu Ende der Operation reichliche, rothe Dämpfe, besonders wenn man nur 1 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. salpetersaures Kali einwirken lässt. Die Hälfte der Salpetersäure entwickelt sich in diesem Falle erst in hoher Temperatur und zerfällt dabei in Untersalpetersäure und Sauerstoff; die Untersalpetersäure löst sich in der übergegangenen Salpetersäure ohne Zersetzung auf. Durch blosses vorsichtiges Erhitzen kann man aus der, unter diesen Umständen erhaltenen Salpetersäure die Untersalpetersäure austreiben, und in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage auffangen.

Man erhält dieselbe Verbindung in Gestalt rother Dämpfe beim Vermischen von Stickstoffoxydgas mit überschüssiger Luft.

Die beste Art, Untersalpetersäure zu bereiten, besteht aber darin, dass man in einer schwer schmelzbaren Retorte oder in einer gewöhnlichen, mit einem Thonbeschlag versehenen Retorte salpetersaures Bleioxyd erhitzt, welches zuvor gut getrocknet und hierdurch von allem hygroskopischen Wasser befreit wurde. Man verbindet die Retorte, etwa in der in Fig. 72 dargestellten Weise, mit einer passenden Vorlage, die man in einem Gefäss

mit kaltem Wasser abkühlt, so dass die entwickelte Untersalpetersäure sich darin verdichtet.

Fig. 72.



139. Die Untersalpetersäure ist eine orangefarbene Flüssigkeit von 1,42 specif. Gewicht; sie siedet bei + 20°, und entwickelt dabei intensiv roth gefärbte Dämpfe, die eine Dichtigkeit von 1,72 besitzen.

Die Untersalpetersäure ist keine eigenthümliche Säure, denn sie verbindet sich nicht mit den Basen zu untersalpetersauren Salzen, sondern bildet in diesem Falle immer ein Gemenge von salpetersaurem und salpeterigsaurem Salz; man betrachtet daher die Untersalpetersäure als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpeteriger Säure. Es ist nämlich:

$$2\,NO_4 = NO_5 + NO_3.$$

Man kann die Untersalpetersäure als eine dem Salpetersäurehydrat entsprechende Verbindung ansehen, in welcher die Stelle des Wassers durch salpeterige Säure vertreten ist. In der That zersetzt auch das Wasser die Untersalpetersäure unter Bildung von Salpetersäurehydrat und salpeteriger Säure.

Die salpeterige Säure verhält sich gegen mehrere starke Säuren wie eine schwache Basis. Sie verbindet sich z. B. mit der Schwefelsäure zu einer krystallisirbaren Verbindung, $NO_3 . 2\,SO_3$, welche man in folgender Weise erhält. In einer vorher ausgezogenen Röhre vermischt man flüssige schwefelige Säure mit Untersalpetersäure und schmilzt die Röhre hierauf vor der Lampe zu. Nach einigen Tagen haben sich die beiden Körper mit einander verbunden, man kann alsdann die Röhre öffnen und die entstandene feste Verbindung auf 200° erhitzen, wobei sie schmilzt. In höherer Temperatur lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren.

Die Untersalpetersäure NO_4 tritt bei diesem Versuche einen Theil ihres Sauerstoffs an die schwefelige Säure SO_2 ab, welche hierdurch in Schwefelsäure SO_3 übergeht, während die Untersalpetersäure selbst sich in salpeterige Säure NO_3 verwandelt; aber nur die Hälfte der salpeterigen Säure verbindet sich hierbei mit der entstandenen Schwefelsäure zu $NO_3 . 2\,SO_3$; die andere Hälfte der salpeterigen Säure bleibt flüssig. Diese Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$2\,SO_2 + 2\,NO_4 = NO_3 . 2\,SO_3 + NO_3.$$

Diese Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung auf, aber einer etwas verdünnten Schwefelsäure entzieht sie Wasser und verwandelt sich hierdurch in ein Hydrat, welches sich in Krystallen abscheidet. Dieselben Krystalle bilden sich häufig, wie wir sogleich sehen werden, bei der fabrikmässigen Darstellung der Schwefelsäure. Durch Berührung mit reinem Wasser, oder sehr verdünnter Schwefelsäure, werden sie unter Freiwerden von Schwefelsäure und salpeteriger Säure zersetzt.

Die rothe Farbe der Untersalpetersäure wechselt je nach der Temperatur bedeutend; über 15° ist sie orangeroth, bei 0° ist sie gelb gefärbt, und bei — 20° verwandelt sie sich in farblose Krystalle, die bei — 13°,5 schmelzen.

Die Untersalpetersäure zerfällt in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und salpeterige Säure, welche letztere, wie wir (135.) gesehen haben, in verschiedener Menge von der Salpetersäure aufgenommen wird und damit sehr verschiedenartig gefärbte Flüssigkeiten bildet. Zersetzt man daher die Untersalpetersäure durch Zusatz von wenig Wasser, so entsteht Salpetersäurehydrat $HO . NO_5$, welches viel salpeterige Säure zu einer braunen oder gelben Flüssigkeit auflöst. Setzt man mehr Wasser zu, so löst die verdünntere Salpetersäure weniger salpeterige Säure auf und die Farbe der Flüssigkeit wird hierdurch grün, bei noch mehr Wasser blau und endlich farblos. In allen Fällen entweicht eine mehr oder weniger beträchtliche Menge rother Dämpfe.

Die Untersalpetersäure enthält:

Stickstoff	30,43
Sauerstoff	60,57
	100,00,

oder in Raumtheilen

½ Volum Stickstoff	0,4856
1 Volum Sauerstoff	1,1056
1 Volum Untersalpetersäure	1,5912.

Königswasser.

140. **Königswasser** nennt man eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure. Der Name rührt noch von den Alchimisten her, und er wurde der Mischung gegeben, weil dieselbe die Eigenschaft besitzt, Gold, den König unter den Metallen, aufzulösen.

Wenn ein Metall in Königswasser aufgelöst wird, so lässt sich der Vorgang meistens in folgender Weise darstellen:

$$NO_5 + 3\,HCl = NO_2 + 3\,HO + 3\,Cl.$$

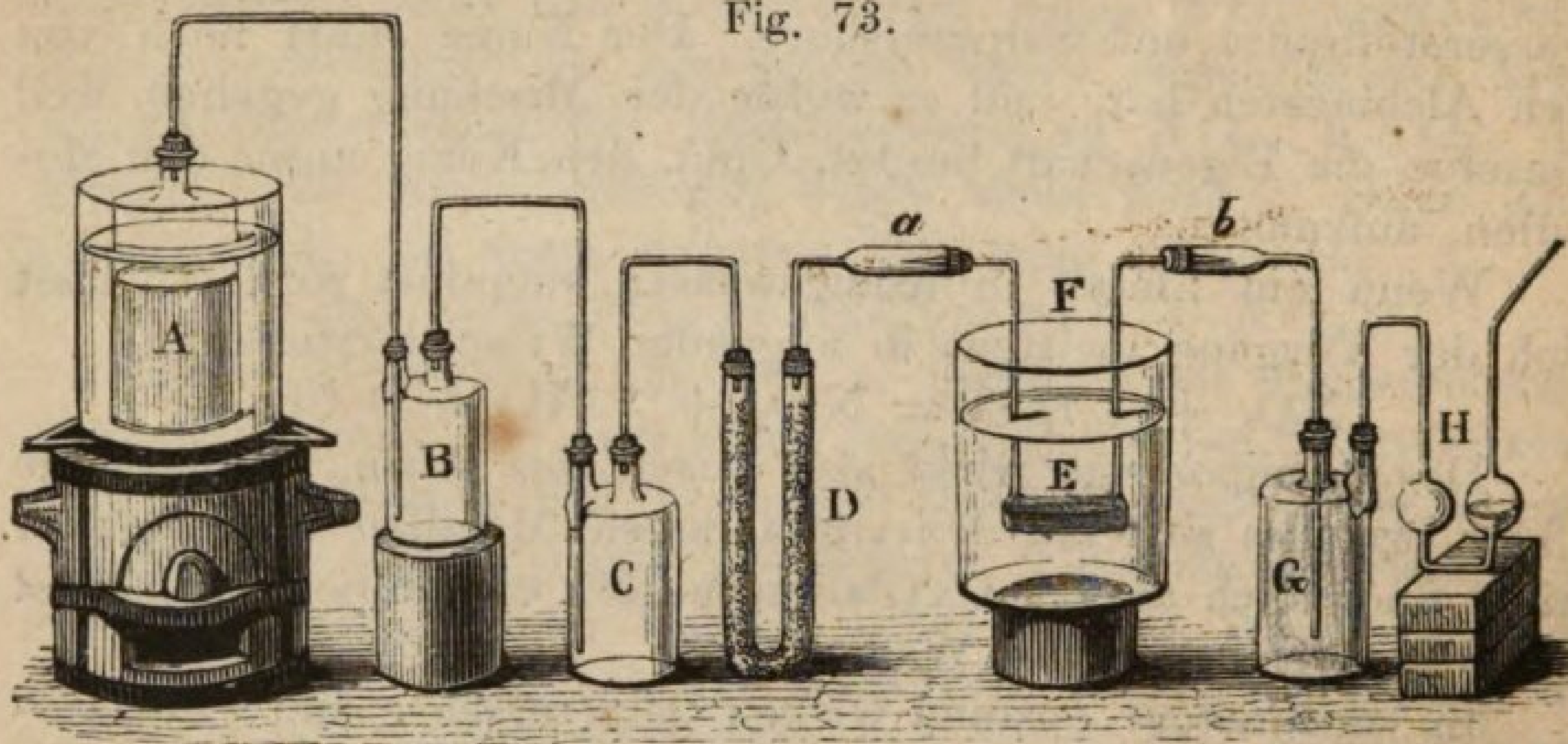
Das Königswasser wirkt also durch das darin freiwerdende Chlor, welches sich mit den vorhandenen Metallen vereinigt; es wirkt aber auch als ein Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Chlor in Berührung mit Wasser (69.).

In verdünntem Zustand wirken Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander; in concentrirter Lösung färbt sich ein Gemisch beider Säuren schon in gelinder Wärme gelb, und beim Erhitzen entwickelt sich ein gelbes Gas, dessen Geruch gleichzeitig an den des Chlors und den der Untersalpetersäure erinnert. Dieses Gas besteht aus einer Mischung oder Verbindung von Chlor und Stickstoffoxyd, in veränderlichen Verhältnissen. Leitet man das Gas durch eine stark abgekühlte Röhre, so verdichtet sich darin eine rothbraune Flüssigkeit, die bei etwa — 7^0 siedet und je nach den Umständen eine etwas wechselnde Zusammensetzung zeigt, im Wesentlichen aber aus 1 Aeq. Stickstoffoxyd und 2 Aeq. Chlor besteht ($NO_2\,Cl_2$). Diese Verbindung, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Untersalpetersäure (NO_4) entspricht, wenn man in letzterer 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten annimmt, wurde **Chloruntersalpetersäure** genannt.

Man stellt die Chloruntersalpetersäure durch Erwärmen einer Mischung von 1 Volum Salpetersäure und 3 Volumen Chlorwasserstoffsäure in einer Flasche *A* (Fig. 73 a. f. S.) dar. Das gasförmig entweichende Product leitet man zuerst durch eine Flasche *B*, worin einige Tropfen mitgerissener Flüssigkeit sich absetzen, hierauf durch eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre *D*, worin die Feuchtigkeit zurückgehalten wird, und lässt dasselbe endlich in ein, mit einer Kältemischung umgebenes Verdichtungsgefäss *E* treten. Um die Farbe des Gases beurtheilen zu können, bringt man gewöhnlich vor der Chlorcalciumröhre eine leere Flasche *C* an, eine ähnliche Flasche *G* stellt man hinter das Verdichtungsgefäss und schliesst das Ganze mit einem Kugelapparat

H, worin sich etwas Wasser befindet, um die Schnelligkeit der Entwickelung beurtheilen zu können.

Fig. 73.



In der Flasche *C* zeigt sich ein citronengelbes, schwachbräunlich gefärbtes Gas. Der grösste Theil der Chloruntersalpetersäure verdichtet sich in *E* zu einer rothbraunen Flüssigkeit, und das in die Flasche *G* gelangende Gas besitzt die gewöhnliche Farbe des Chlors.

Will man das flüssige Product dieser Zersetzung aufbewahren, so schmilzt man, nachdem sich eine hinlängliche Menge von Flüssigkeit verdichtet hat, die Enden des Gefässes *E* bei *a* und *b* zu.

Eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in dem angegebenen Verhältniss liefert zu Anfang fast reine Chloruntersalpetersäure; bei längerer Fortsetzung des Versuchs nimmt indessen der Chlorgehalt der sich verdichtenden Flüssigkeit ab, so dass zuletzt eine etwas flüchtigere Flüssigkeit erhalten wird, deren Zusammensetzung der Formel $NO_2\,Cl$ entspricht. Dieselbe kann mit der salpeterigen Säure NO_3 verglichen werden, wenn man darin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten denkt, weshalb man sie chlorsalpeterige Säure genannt hat.

Die chlorsalpeterige Säure und die Chloruntersalpetersäure können auch durch directe Vereinigung von Chlor mit Stickstoffoxyd dargestellt werden, wenn man eine Mischung beider Gase in ein, durch ein Gemenge von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium erkältetes, Verdichtungsgefäss leitet. Es ist daher wahrscheinlich, dass das aus dem Königswasser beim Erhitzen entweichende Gas ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Chlor ist,

woraus in der Kälte die angeführten Verbindungen entstehen. Setzt man zu dem Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ein Metall, welches das Chlor aufnimmt, z. B. Quecksilber oder Kupfer, so entweicht nur Stickstoffoxydgas frei von Chlor.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

141. Der Schwefel vereinigt sich mit dem Sauerstoff in sehr verschiedenen Verhältnissen.

Man kennt bis jetzt sieben von einander verschiedene Verbindungen, welche sämmtlich den Charakter von Säuren besitzen, nämlich:

1. Unterschwefelige Säure	S_2O_2,
2. Pentathionsäure *)	S_5O_5,
3. Tetrathionsäure	S_4O_5,
4. Trithionsäure	S_3O_5,
5. Schwefelige Säure	SO_2,
6. Unterschwefelsäure (Dithionsäure)	S_2O_5,
7. Schwefelsäure	SO_3.

Wir werden uns nur mit den vier wichtigsten von diesen Säuren ausführlicher beschäftigen; diese sind:

die unterschwefelige Säure . . .	S_2O_2,
» schwefelige Säure	SO_2,
» Unterschwefelsäure	S_2O_5,
» Schwefelsäure	SO_3.

Wir fangen mit der schwefeligen Säure an, weil dieselbe zur Bereitung fast aller anderen Säuren des Schwefels angewendet wird.

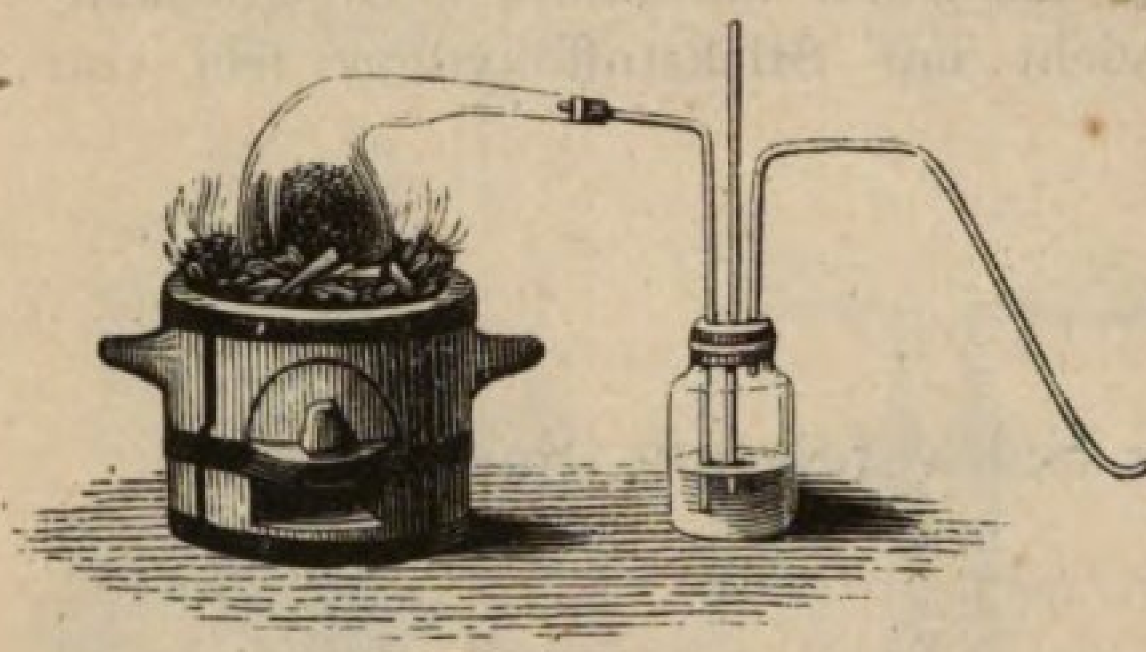
Schwefelige Säure: SO_2.

142. Die schwefelige Säure bildet sich beim Verbrennen des Schwefels im Sauerstoffgas oder in der Luft. In den Laboratorien wendet man verschiedene Methoden zu ihrer Darstellung an.

*) Die Säuren des Schwefels mit 5 Aeq. Sauerstoff haben den allgemeinen Namen Thionsäure (von θεῖον, Schwefel) erhalten; die Anzahl der darin enthaltenen Schwefeläquivalente wird durch die griechischen Zahlwörter bezeichnet.

In einer kleinen Glasretorte (Fig. 74) erhitzt man ein inniges Gemenge von 6 Thln. gepulvertem Manganhyperoxyd und 1 Thl. Schwefelblumen, und leitet das Gas zuerst durch eine kleine Waschflasche, um es von ein wenig in der Hitze verdampftem und von dem Gasstrom fortgerissenem Schwefel zu befreien. Der Schwefel verbrennt hierbei auf Kosten des Sauerstoffs des Manganhyperoxyds zu schwefeliger Säure, welche gasförmig weggeht, und in der Retorte bleibt Manganoxydul zurück.

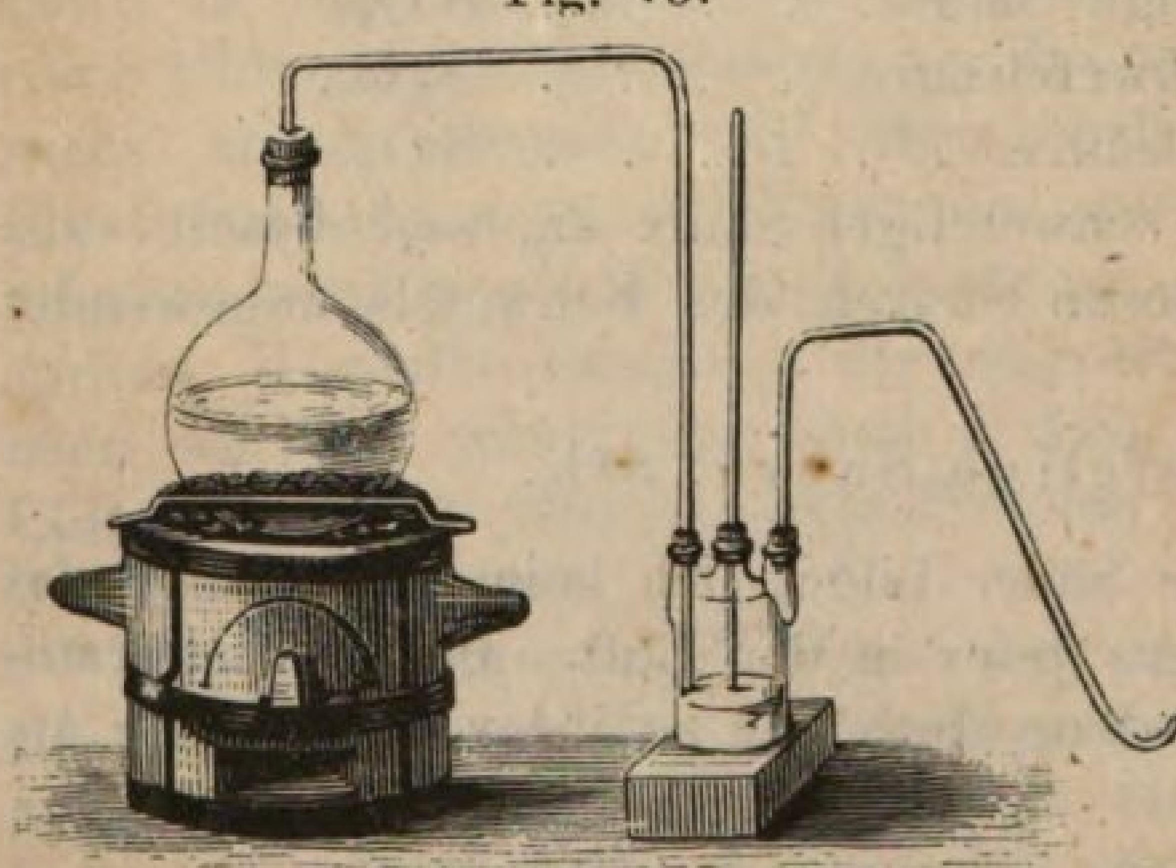
Fig. 74.



Man kann die schwefelige Säure auch aus Schwefelsäure darstellen, wenn man diese mit einem Metall erhitzt, welches ihr einen Theil ihres Sauerstoffgehalts entzieht, ohne dabei das Wasser zu zersetzen. Man nimmt hierzu gewöhnlich Quecksilber oder Kupfer. Die leichter oxydirbaren Metalle, wie Zink oder Eisen, würden gleichzeitig das in der concentrirten Schwefelsäure immer enthaltene Wasser zerlegen, und neben schwefeliger Säure auch Wasserstoff entwickeln.

Man bringt das Quecksilber oder das Kupfer, letzteres am besten in Form von Drehspähnen, in einen Kolben (Fig. 75), setzt concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt im Sandbad oder über der Spirituslampe. Gewöhnlich leitet man das Gas zuerst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche, worin der Dampf der Schwefelsäure zurückgehalten wird. Will man ganz reine schwefelige Säure haben, so muss man noch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr daran anbringen. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden, da es im Wasser sehr leicht löslich ist.

Fig. 75.



Die schwefelige Säure ist ein farbloses Gas, dessen Geruch,

als der eines brennenden Schwefelhölzchen, Jedermann bekannt ist. Die schwefelige Säure wirkt heftig auf die Athmungsorgane und bringt Husten und Erstickungszufälle hervor; die Wirkung derselben ist übrigens ungefährlich, wenn sie nur in geringer Menge eingeathmet wird. Die Dichtigkeit des Gases beträgt 2,247.

Diese schwefelige Säure wird unter gewöhnlichem Druck bei einer Temperatur von etwa — 10° flüssig, und lässt sich daher leicht in dem Laboratorium in flüssiger Form darstellen. Man leitet zu diesem Zweck das gut getrocknete Gas durch einen in

Fig. 76.

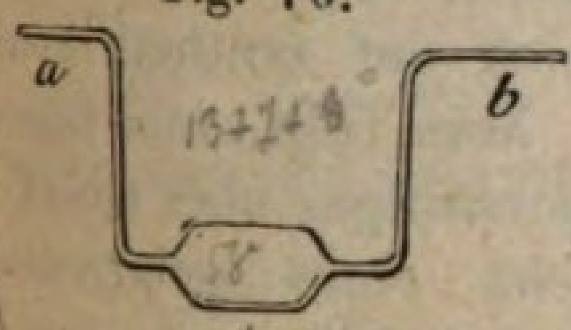


Fig. 76 abgebildeten Apparat, welcher mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz, oder besser noch mit Eis und krystallisirtem Chlorcalcium umgeben ist. Ist die Kugel hinlänglich mit Flüssigkeit gefüllt, so schmilzt man die Röhren *a* und *b* mittelst des Löthrohrs zu. Will man die flüssige schwefelige Säure lieber in Glasröhren aufheben, so nimmt man am einen Ende zugeschmolzene Röhren, zieht diese, auf die in Fig. 77 dargestellte

Fig. 77.

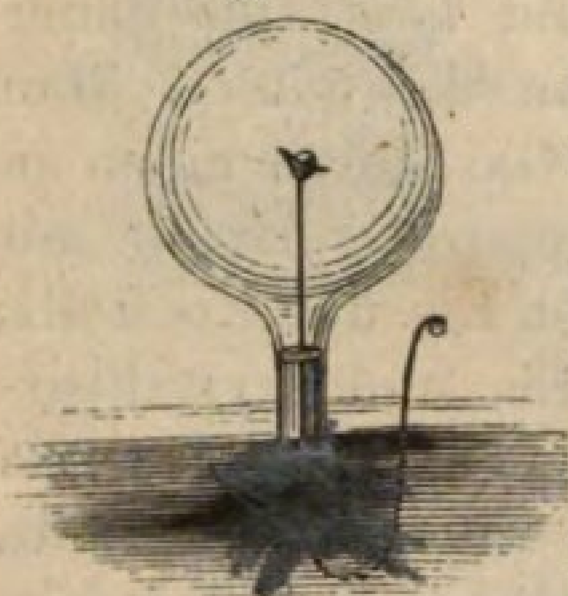


Weise aus, so dass der obere Theil *A* die Stelle eines Trichters versieht, und giesst die Säure in den Trichter. Der erste in die Röhre *B* eintretende Tropfen verwandelt sich in Dampf, und treibt die Luft aus, so dass bei nachherigem Eintauchen der Röhre *B* in die Kältemischung die Dämpfe der schwefeligen Säure sich darin verdichten und der leere Raum sich mit flüssiger schwefeliger Säure anfüllt. Man füllt die Röhre zu ¾ voll und schmilzt dieselbe mit dem Löthrohr bei *a* zu, wobei die Röhre *B* fortwährend in der Kältemischung bleibt.

Bei einer Temperatur von 0° verdichtet sich die schwefelige Säure unter einem Druck von 2 Atmosphären zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit, von 1,42 specif. Gewicht. Wenn dieselbe sich an der Luft verflüchtigt, so bewirkt sie ein ziemlich beträchtliches Sinken der Temperatur. Giesst man flüssige schwefelige Säure auf eine mit Batist oder Baumwolle umwickelte Thermometerkugel, so erkaltet dieselbe so sehr, dass das Quecksilber gefriert. Stellt man denselben Versuch mit einem Weingeistthermometer an, so sinkt dasselbe je nach der Temperatur der umgebenden Luft auf — 50 bis 60°. Man erhält eine noch grössere Kälte, wenn man auf die angefeuchtete Kugel bläst, oder dieselbe unter die Glocke der Luftpumpe bringt, während man sie luftleer pumpt.

Wie alle anderen Gase, welche bei gewöhnlicher Temperatur ihrem Verdichtungspunkt nahe stehen, entfernt sich auch die schwefelige Säure wesentlich von dem Mariotte'schen Gesetz. Das Volum des schwefeligsauren Gases nimmt für gleichen Zuwachs des Druckes rascher ab, als das Volum der atmosphärischen Luft, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist; für Temperaturen über 30° ist der Unterschied übrigens nur sehr unbedeutend.

Fig. 78.



143. Die Zusammensetzung des schwefeligsauren Gases lässt sich auf synthetischem Wege leicht ermitteln. Man füllt einen Glasballon (Fig. 78) mit Sauerstoffgas über Quecksilber an, führt mittelst eines gebogenen Eisendrahts eine kleine Schale mit einem Stück Schwefel ein und entzündet diesen durch einen Hohlspiegel. Der Schwefel verbrennt alsdann und verwandelt einen Theil des Sauerstoffs in schwefelige Säure. Nach beendigtem Versuch sieht man, dass das Volum des Gases sich nicht geändert hat, woraus man schliessen muss, dass das schwefeligsaure Gas ein, seinem eigenen gleiches Volum von Sauerstoff enthält. Dies genügt vollkommen zur Ausmittelung der Zusammensetzung der schwefeligen Säure. Zieht man nämlich von dem Gewicht eines Volums schwefeliger Säure, welches dargestellt wird durch die

Dichtigkeit derselben	2,247
das Gewicht von 1 Volum Sauerstoff	1,106
ab, so bleibt	1,141,

welches sehr nahe $^1/_6$ Volum Schwefeldampf $\frac{6,654}{6} = 1,109$, ist. 1 Volum gasförmiger schwefeliger Säure besteht also aus 1 Volum Sauerstoff und $^1/_6$ Volum Schwefeldampf.

Durch eine einfache Proportion findet man hieraus die Zusammensetzung der schwefeligen Säure:

Schwefel	50,87
Sauerstoff	49,13
	100,00.

Bezieht man die Zusammensetzung der gasförmigen schwefeligen Säure auf $^1/_3$ Volum Schwefeldampf, welches wir als das Aequivalentvolum des gasförmigen Schwefels angenommen haben (112.), so kann man sagen: 2 Volume schwefeliger Säure enthalten $^1/_3$ Volum Schwefeldampf und 2 Volume Sauerstoffgas;

1 Aeq. schwefeliger Säure, welches durch 2 Volume dargestellt wird, enthält also 1 Aeq. Schwefeldampf ($^1/_3$ Volum) und 2 Aeq. Sauerstoff (2 Vol.). Die Formel der schwefeligen Säure ist demnach: SO_2.

Wir haben 16 Gewichtstheile Schwefel als das Aequivalentgewicht des Schwefels angenommen (112.). Berechnet man die Zusammensetzung der schwefeligen Säure auf dieses Gewicht von 16 Schwefel, so findet man sie zusammengesetzt aus:

1 Aeq. Schwefel	16
2 » Sauerstoff	16
1 Aeq. schwefelige Säure . .	32,

woraus sich die procentische Zusammensetzung ergiebt:

Schwefel . . .	50,00
Sauerstoff . .	50,00
	100,00.

Man wird einen ziemlich bedeutenden Unterschied zwischen dieser theoretischen Zusammensetzung und der durch den directen Versuch ermittelten finden. Es rührt dies daher, dass die Dichtigkeiten der gasförmigen schwefeligen Säure und des Schwefeldampfes nicht genau unter den Umständen bestimmt wurden, in welchen die Gesetze der permanenten Gase auf sie anwendbar sind. Durch Messen der Gase bei einer höheren Temperatur würde man genauere Zahlen erhalten.

144. Die schwefelige Säure wird durch den Einfluss der Wärme allein in höherer Temperatur nicht zersetzt, wie schon ihre Bildung durch Verbrennen des Schwefels bei sehr grosser Hitze zeigt.

Sauerstoff und schwefelige Säure sind in trocknem Zustande, und bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Einwirkung auf einander; leitet man aber ein Gemenge beider Gase durch eine glühende, mit Platinschwamm gefüllte Röhre, so vereinigen sich dieselben zu wasserfreier Schwefelsäure. Lässt man eine wässerige Lösung von schwefeliger Säure an der Luft stehen, so wird Sauerstoff unter Bildung von Schwefelsäure aufgenommen. Hierdurch wird die Darstellung, und besonders die Aufbewahrung, einer reinen Lösung von schwefeliger Säure in Wasser ziemlich erschwert. Man muss dazu frisch ausgekochtes Wasser verwenden, die Flasche fast ganz damit anfüllen und den Gasstrom rasch durchleiten, um so viel wie möglich die Aufnahme von Sauerstoff zu verhindern. Wenn die Lösung gesättigt ist, stopft man die Flasche zu und hebt sie in umgekehrter Lage auf.

Das Wasser nimmt etwa sein 50faches Volum von gasförmiger schwefeliger Säure auf, die durch Erwärmen vollständig wieder ausgetrieben werden kann, so dass es nach einigem Kochen keine Spur mehr davon enthält.

Setzt man eine concentrirte Lösung von schwefeliger Säure in Wasser längere Zeit einer Temperatur von 0^0 aus, so scheiden sich Krystalle ab, welche eine Verbindung von schwefeliger Säure mit Wasser sind. Sie enthalten 26 Proc. schwefelige Säure und sind daher nach der Formel: $SO_2 + 10HO$ zusammengesetzt. Sie schmelzen bei $+ 4^0$ und entwickeln dabei schwefelige Säure in Gasform.

Um auf wohlfeile Weise eine Lösung von schwefeliger Säure darzustellen, erhitzt man concentrirte Schwefelsäure mit Kohle, oder selbst mit Holz, wobei ein Gemenge von schwefeliger Säure und Kohlensäure entwickelt wird. Die Gegenwart der letzteren Säure bringt keine Nachtheile mit sich, wenn man die schwefelige Säure in Wasser lösen oder mit Basen vereinigen will. Die anfangs von dem Wasser oder den Basen aufgenommene Kohlensäure wird in dem Maasse aus der Lösung getrieben, als sich dieselbe mit schwefeliger Säure sättigt.

Bei der gewöhnlichen Temperatur übt der Wasserstoff keine Einwirkung auf schwefelige Säure aus; ein Gemenge beider Gase erleidet beim Durchleiten durch eine glühende Porcellanröhre Zersetzung, wobei Wasser gebildet und Schwefel abgeschieden wird.

Die schwefelige Säure wird von Bleihyperoxyd (PbO_2) leicht und unter heftiger Wärmeentwickelung, die sich bis zum Glühen steigern kann, aufgenommen, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet:

$$SO_2 + PbO_2 = PbO \,.\, SO_3.$$

Man benutzt daher Bleihyperoxyd zur Entfernung von schwefeliger Säure aus Gasgemengen.

Die schwefelige Säure ist eine schwache Säure, und ihre Verbindungen mit den Basen werden durch starke Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, oder Chlorwasserstoffsäure, leicht zersetzt; umgekehrt treibt die schwefelige Säure die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Die meisten organischen Farbstoffe werden durch schwefelige Säure verändert und entfärbt; bald entzieht sie dem Farbstoff Sauerstoff und verwandelt ihn hierdurch in einen ungefärbten Stoff; bald vereinigt sie sich nur mit demselben zu einer farblosen Verbindung. Dieser letztere Umstand findet z. B. bei

dem Farbstoff der Rosenblätter statt; hat man dieselben durch schwefelige Säure entfärbt, so kann man ihnen durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure ihre ursprüngliche Farbe wieder ertheilen, indem diese die erstere austreibt.

Diese Eigenschaft findet in den Gewerben zum Bleichen wollener und seidener Stoffe Anwendung; man hängt die befeuchteten Stoffe in einer verschlossenen Kammer auf, in welcher man Schwefel auf einer Schüssel abbrennen lässt; die schwefelige Säure verdichtet sich auf den nassen Stoffen und zerstört die färbenden Substanzen. Baumwollene und leinene Stoffe werden mittelst Chlor gebleicht; diesen Körper kann man bei Seide und Wolle nicht anwenden, weil dieselben bedeutend davon angegriffen werden.

Mittelst schwefeliger Säure nimmt man auch die von rothen Früchten herrührenden Flecken auf Leinwand weg. Man befeuchtet die gefärbte Stelle der Leinwand, und hält sie über ein Stückchen brennenden Schwefel, oder auch über einige angezündete Schwefelhölzer. Durch sorgfältiges Waschen muss man hierauf den veränderten Farbstoff entfernen, weil sonst häufig nach einiger Zeit die Flecken wieder zum Vorschein kommen.

145. Schwefelige Säure und Chlor äussern im trocknen Zustande, in zerstreutem Licht keine Einwirkung auf einander, bei starkem Sonnenlichte verbinden sie sich indessen zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit, welche man durch Destillation über Quecksilber, wodurch das freie Chlorgas zurückgehalten wird, reinigen kann. Die Dichtigkeit dieser Verbindung ist 1,66; sie siedet bei 77°; ihre Dampfdichte beträgt 4,665. Diese Flüssigkeit hat einen äusserst lebhaften und erstickenden Geruch. Sie entsteht durch Vereinigung gleicher Raumtheile von Chlor und schwefeliger Säure; ihre Formel ist mithin $SO_2\,Cl$. Durch Wasser wird sie sogleich in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Chlor und schwefelige Säure wirken in feuchtem Zustande sogleich auf einander und bilden Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Schwefelige Säure		Schwefelsäure
Wasser	Sauerstoff	Schwefelsäure
	Wasserstoff	Chlorwasserstoffsäure
Chlor		Chlorwasserstoffsäure

$$SO_2 + Cl + 2HO = HO\,.\,SO_3 + HCl.$$

Schwefelsäure: SO_3.

146. Wie wir gesehen haben (144.), nimmt die in Wasser gelöste schwefelige Säure Sauerstoffgas aus der Luft auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Diese Umwandlung geschieht durch kräftige Oxydationsmittel, wie z. B. concentrirte Salpetersäure, noch leichter; leitet man einen Strom von schwefeliger Säure durch concentrirte, zum Kochen erhitzte Salpetersäure, so verwandelt sich die schwefelige Säure vollständig zu Schwefelsäure, und die Salpetersäure geht in Untersalpetersäure über.

Auch durch Erhitzen von Schwefel mit Salpetersäure erhält man Schwefelsäure, aber man muss lange Zeit kochen, um sämmtlichen Schwefel zu oxydiren.

Nach diesen beiden Methoden erhält man ein Gemenge von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser; destillirt man dasselbe aus einer Glasretorte, so geht zu Anfang Salpetersäure, mit mehr oder weniger Wasser vermischt, über. Die Temperatur steigt allmälig und bleibt zuletzt auf 338° stehen, wobei eine homogene, sehr saure Flüssigkeit, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser, überdestillirt. Dieselbe ist unter dem Namen concentrirte Schwefelsäure bekannt; wir wollen zuerst ihre Eigenschaften angeben.

147. Die concentrirte Schwefelsäure ist eine Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, deren specif. Gewicht bei 15° 1,843 beträgt. Sie siedet bei 338°, ist geruchlos und giebt bei gewöhnlicher Temperatur keine merklichen Dämpfe aus. Man kann in der That bei gewöhnlicher Temperatur zwei Schalen, von welchen die eine concentrirte Schwefelsäure, die andere eine Lösung von Chlorbarium enthält, tagelang unter der Glocke der Luftpumpe stehen lassen, ohne dass die Chlorbariumlösung sich trübt. Wenn nun die Schwefelsäure eine merkliche Menge von Dampf entwickelte, welcher mit der Chlorbariumlösung in Berührung kommen würde, so entstände schwefelsaurer Baryt, welcher unlöslich ist und als weisses Pulver sich abscheiden müsste.

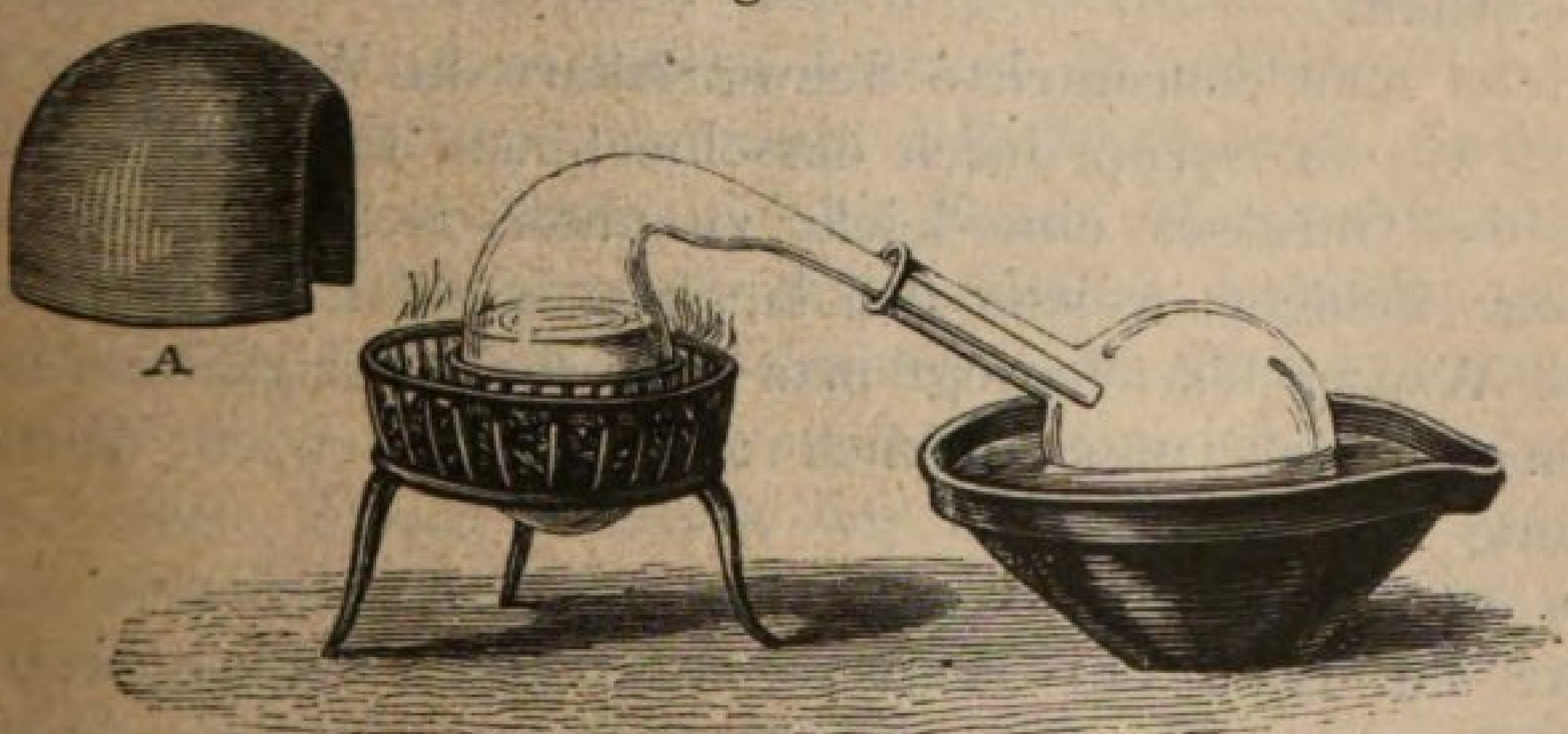
Die concentrirte Schwefelsäure wird bei — 0,5° fest.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, welche man kennt, sie röthet selbst nach der Verdünnung mit ihrem tausendfachen Volum Wasser noch stark Lackmus; in der Wärme vertreibt sie die meisten Säuren aus ihren Verbindungen. Das letzte Verhalten rührt sowohl von der Stärke der Säure, als auch von dem Umstande her, dass sie erst bei hoher Temperatur siedet. Besonders in Folge der letzteren Eigenschaft vertreibt die Schwe-

felsäure sowohl die Salpetersäure, als die Chlorwasserstoffsäure in der Wärme aus ihren Verbindungen; umgekehrt wird dagegen die Schwefelsäure von der Phosphorsäure und Borsäure in der Hitze ausgetrieben. Bei gewöhnlicher Temperatur sind diese Säuren zwar weit schwächer als die Schwefelsäure, aber sie sind weit weniger flüchtig als letztere.

Die Destillation der concentrirten Schwefelsäure in einer Glasretorte ist, wegen des heftigen Stossens der kochenden Flüssigkeit, eine gefährliche Operation; die Stösse werden zuweilen so heftig, dass die Retorte gehoben wird und beim Niederfallen auf die Unterlage zerbricht. Die Destillation findet ruhiger statt, wenn man einige Stücke Platindraht in die Flüssigkeit legt; die Dampfblasen bilden sich alsdann nicht an dem unteren Boden der Retorte, sondern sie gehen von dem Platindraht aus. Ohne Gefahr lässt sich die Schwefelsäure indessen aus Glasretorten nur dann destilliren, wenn man die Flüssigkeit nicht von dem Boden der Retorte aus, sondern von der Seitenwand erhitzt. Man stellt die Retorte auf einen ringförmigen Rost (Fig 79) von Eisendraht, so dass die Kohlen um die Retorte zu liegen kommen, der Boden aber frei bleibt. Man bedeckt sie mit einem Deckel

Fig. 79.



von Eisenblech *A*, welcher auf den Rost gestellt wird und einen Einschnitt für den Hals der Retorte besitzt, um die Verdichtung der Dämpfe an der Wölbung derselben zu verhindern. Die Flüssigkeit kocht in diesem Falle von der Seitenwand aus, ohne zu stossen. Die durch Eindampfen concentrirte und zuletzt destillirte Schwefelsäure enthält auf 1 Aeq. Schwefelsäure (SO_3) etwas mehr als 1 Aeq. Wasser ($1^1/_{12}$ Aeq.). Dieses Wasser lässt sich durch Erhitzen nicht entfernen. Erkältet man aber die concentrirte Schwefelsäure unter 0°, so bilden sich Krystalle des Hy-

drates $HO . SO_3$, die man von der flüssig gebliebenen Säure trennt, und durch wiederholtes Schmelzen und Krystallisiren reinigt. Das Schwefelsäurehydrat $HO . SO_3$ bildet farblose Krystalle, die erst bei $+ 10^0,5$ schmelzen und ein specif. Gewicht von 1,854 bei 0^0 besitzen.

148. Die concentrirte Schwefelsäure zieht mit grosser Begierde Wasser an; sie nimmt den in der Luft enthaltenen Wasserdampf sehr wirksam weg, und man wendet sie daher in dem Laboratorium häufig zum Austrocknen von Gasen an. Ihre Verwandtschaft zu Wasser ist so gross, dass sie selbst die Bildung von Wasser in organischen Substanzen, auf Kosten des darin enthaltenen Wasserstoffs und Sauerstoffs, häufig veranlasst. Auf diese Weise verkohlt sie die Korkpfropfen, womit man zuweilen die Gefässe, in welchen sie aufbewahrt ist, verschliesst. Der Kork ist, wie die Mehrzahl der organischen Stoffe, eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure verbindet sich ein Theil dieses Wasserstoffs mit Sauerstoff zu Wasser, welches mit der Schwefelsäure sich vereinigt; der Kohlenstoff bildet mit dem übrigen Wasserstoff und Sauerstoff eine braunschwarze Substanz, wodurch der Kork das Aussehen eines im Feuer verkohlten Stoffes erhält.

Giesst man concentrirte Schwefelsäure in Wasser, so fliesst dieselbe wie ein Syrup durch dasselbe hinab, und bildet auf dem Boden des Gefässes eine leicht zu unterscheidende, wie abgeschnittene Schicht, welche sich langsam in dem darüber schwimmenden Wasser löst; bewegt man aber die Flüssigkeiten, so vermischen sie sich augenblicklich unter bedeutender Wärmeentwickelung mit einander.

Es ist gefährlich, Wasser in concentrirte Schwefelsäure zu giessen; ein Theil des Wassers entwickelt nämlich bei seiner Vereinigung mit der Schwefelsäure eine so bedeutende Menge von Wärme, dass ein anderer Theil des Wassers sogleich in Dampfform verwandelt wird, und hierdurch die Säure aus dem Gefässe schleudern kann. Will man daher, was täglich in den Laboratorien vorkommt, Schwefelsäure und Wasser vermischen, so muss man die Säure in einem feinen Strahle ins Wasser giessen und diesem eine drehende Bewegung ertheilen.

Schnee und Eis werden von concentrirter Schwefelsäure sogleich zum Schmelzen gebracht; die Verwandtschaft der Säure zum Wasser bewirkt das Schmelzen des Eises; indem dieses in den flüssigen Zustand übergeht, absorbirt es eine bedeutende

Menge von Wärme, welche es nur der Flüssigkeit entziehen kann. Durch die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser wird dagegen Wärme entbunden. Es wird also, je nachdem die eine Wirkung die andere an Stärke übertrifft, entweder ein Steigen oder Sinken der Temperatur erfolgen. Wenn man 4 Theile concentrirter Schwefelsäure mit einem Theil gestossenem Eis rasch vermischt, so steigt die Temperatur bis gegen 100°; vermengt man dagegen 1 Theil Säure mit 4 Theilen Eis, so sinkt die Temperatur häufig bis — 20°.

149. Die Zusammensetzung der Schwefelsäure lässt sich in folgender Weise ermitteln:

In einem kleinen Glaskolben wägt man genau 5 Gramme Schwefel ab, übergiesst denselben mit concentrirter Salpetersäure und erwärmt gelinde. Der Schwefel verwandelt sich in Schwefelsäure, welche mit der überschüssig angewandten Salpetersäure und dem Wasser vermischt bleibt. Nachdem der Schwefel vollständig aufgelöst ist, kocht man noch einige Zeit, um die Salpetersäure zu entfernen, und in dem Kolben bleibt zuletzt nur eine Mischung von Schwefelsäure und etwas Wasser. Um die darin enthaltene Menge von Schwefelsäure zu bestimmen, verbindet man dieselbe mit einer Basis, mit welcher sie ein wasserfreies Salz bildet. Man wählt hierzu gewöhnlich Bleioxyd, weil dasselbe leicht in ganz reinem Zustand zu erhalten ist. Man wägt eine gewisse Menge davon ab, z. B. 50 Gramme (man muss mehr nehmen, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist), und bringt sie in einen Kolben; die Schwefelsäure verbindet sich mit einem Theil des Bleioxyds zu schwefelsaurem Bleioxyd, und das früher mit der Schwefelsäure verbunden gewesene Wasser wird hierdurch frei. Durch Erhitzen des Kolbens entfernt man das Wasser, und um den Rückstand ganz trocken zu erhalten, bläst man mit einem Blasebalg, an dessen Düse eine Glasröhre befestigt ist, Luft in den erhitzten Kolben (Fig. 80). Nach dem Erkalten

Fig. 80.



wägt man den Kolben wieder und findet sein Gewicht 62,5 Gramme,
hiervon abgezogen das Bleioxyd 50,0 „
bleibt für das Gewicht der Schwefelsäure . . . 12,5 Gramme.
5 Gramme Schwefel haben also 12,5 Gramme Schwefelsäure gegeben.

Es ergiebt sich hieraus die Zusammensetzung der wasserfreien Schwefelsäure zu:

Schwefel . . .	40,00
Sauerstoff . . .	60,00
	100,00,

und wenn man diese Zusammensetzung auf 16 Gewichtstheile oder 1 Aeq. Schwefel berechnet:

Schwefel . . .	16
Sauerstoff . . .	24
	40,

was auf 1 Aeq. Schwefel 3 Aeq. Sauerstoff beträgt; die Formel der wasserfreien Schwefelsäure ist also: SO_3 und ihr Aequivalent wiegt 40.

150. Es ist von Wichtigkeit, die Menge des in wasserhaltiger Schwefelsäure enthaltenen Wassers bestimmen zu können. Man wägt in einem kleinen Kolben 100 Gramme reines, feingepulvertes Bleioxyd ab, und giesst mittelst einer Pipette vorsichtig eine gewisse Menge von Säure hinzu, welche man analysiren will. (Es ist nothwendig, weniger zu nehmen, als zur Verwandlung von sämmtlichem Bleioxyd in schwefelsaures Bleioxyd erforderlich ist.) Man wägt den Ballon abermals, und findet durch die Gewichtszunahme die Menge der hineingebrachten Schwefelsäure. Um die Vereinigung der Schwefelsäure mit dem Bleioxyd zu erleichtern, setzt man etwas Wasser zu, verdampft hierauf das Wasser und trocknet wie bei dem vorigen Versuch (149.) aus. Wägt man jetzt den Kolben abermals, so findet man ein kleineres Gewicht, als bei der vorhergehenden Wägung; der Gewichtsverlust drückt die Menge des in der concentrirten Säure enthalten gewesenen Wassers aus.

Man findet auf diese Weise, dass 100 Theile des ersten Hydrates 18,3 Theile Wasser und daher nur 81,7 wirkliche Säure enthalten.

Berechnet man diese Wassermenge auf 40 Gewichtstheile Schwefelsäure, oder auf 1 Aequivalent, so findet man:

Schwefelsäure	40
Wasser	9
Schwefelsäurehydrat . .	49.

Diese Zahlen geben in der That, auf 100 Theile berechnet:

Schwefelsäure	81,64
Wasser	18,36
	100,00.

9 Theile Wasser stellen aber 1 Aeq. Wasser dar (99.); das Schwefelsäurehydrat enthält also auf 1 Aeq. Schwefelsäure 1 Aeq. Wasser, und die Formel derselben ist daher $SO_3 + HO$ oder auch $HO . SO_3$. Das Aequivalent der concentrirten Schwefelsäure wiegt 49.

151. Die einfach gewässerte Schwefelsäure (erstes Schwefelsäurehydrat) ist nicht die einzige Verbindung, welche Schwefelsäure und Wasser in bestimmten Verhältnissen eingehen; setzt man zu concentrirter Schwefelsäure noch eben so viel Wasser, als sie schon enthält, so erhält man ein zweites Hydrat $SO_3 + 2HO$, welches bei einer Temperatur von etwa 0° in grossen Krystallen sich abscheidet. Wir wissen, dass durch die Krystallisation stets das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung angezeigt wird. So lange die Temperatur nicht über + 7° oder 8° steigt, bleiben die Krystalle unverändert. In den Laboratorien hat man häufig Gelegenheit, das Entstehen solcher Krystalle in käuflicher Schwefelsäure zu beobachten. Die käufliche Schwefelsäure ist nämlich fast niemals möglichst concentrirt, während des Winters scheidet sich daher ein Theil derselben in der erwähnten krystallinischen Verbindung ab.

Vermischt man concentrirte Schwefelsäure und Wasser, so ist das Volum der Mischung immer kleiner, als die Summe der Volume der vermengten Flüssigkeiten; man sagt, es hat eine Contraction stattgefunden. Stellt v das Volum der concentrirten Säure, v' das Volum des Wassers und V das Volum der Flüssigkeit nach der Mischung dar, so nennt man den Bruch $\frac{V}{v + v'}$ das Contractionsverhältniss; dasselbe ist für die Mischung von Schwefelsäure und Wasser, welche der Formel $SO_3 + 3HO$ entspricht, am kleinsten. Aus diesem Grunde halten die Chemiker dieses Hydrat für eine dritte bestimmte Verbindung von Schwefelsäure und Wasser.

Die verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure haben keinen bestimmten Siedepunkt. Erhitzt man die dreifach gewässerte

Schwefelsäure ($SO_3 + 3HO$), so beginnt sie bei 160—170° zu kochen, wobei nur wenig Schwefelsäure und hauptsächlich Wasser übergeht, bis der Rückstand aus zweifach gewässerter Säure ($SO_3 + 2HO$) besteht; der Siedepunkt ist dabei auf 205—210° gestiegen. Indem nun immer verdünnte Schwefelsäure überdestillirt, wird der Rückstand in der Retorte concentrirter, bis der Siedepunkt 338° beträgt.

152. Man stellt in Fabriken eine eigenthümliche Schwefelsäure dar, die unter dem Namen rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl bekannt ist. Diese Säure, deren Bereitung wir sogleich angeben werden, ist eine Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in dem ersten Schwefelsäurehydrat. Erhitzt man Nordhäuser Vitriolöl in einer Glasretorte vorsichtig, so entwickelt sich die wasserfreie Schwefelsäure in Dampfform und das erste Hydrat bleibt in der Retorte zurück. Man fängt diese Dämpfe in einem kleinen Kolben mit langem Halse auf, indem man denselben mit einer Kältemischung umgiebt, und erhält hierdurch die wasserfreie Säure in Gestalt langer, weisser, asbestartiger Nadeln. Diese schmelzen gleich nach dem Erstarren bei 18° und sieden bei 30—35°; bei längerem Aufbewahren erleiden sie eine Veränderung und lassen sich hierauf bis gegen 100° erwärmen, bevor sie schmelzen. Sie besitzt ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu Wasser; wirft man ein wenig davon in Wasser, so hört man ein Geräusch, wie wenn ein glühendes Eisen in Wasser getaucht wird. Durch die Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit Wasser wird eine sehr bedeutende Menge von Wärme frei; es muss daher da, wo die wasserfreie Schwefelsäure mit dem Wasser in Berührung kommt, eine sehr hohe Temperatur entstehen, welche die benachbarten Wassertheile in Dampf verwandelt; dieser Wasserdampf wird aber durch die folgenden Schichten von kaltem Wasser sogleich wieder verdichtet. Durch dieses Entstehen, und die unmittelbar folgende Condensation von Wasserdämpfen wird nun jenes Zischen hervorgerufen; dasselbe findet gleichfalls statt, wenn man ein rothglühendes Eisen in Wasser taucht. Lässt man einen Wassertropfen in eine mit wasserfreier Schwefelsäure angefüllte Flasche fallen, so entsteht eine mit Explosion begleitete Lichterscheinung. Die wasserfreie Schwefelsäure verbreitet an der Luft dicke, weisse Nebel; ihr Dampf besitzt bei gewöhnlicher Temperatur schon eine bedeutende Spannung, da der Siedepunkt der Säure sehr niedrig, nämlich bei etwa 35°, liegt. Das erste Schwefelsäurehydrat besitzt bei dieser Temperatur keine merkliche Spannung,

und wenn daher wasserfreie Schwefelsäure an die Luft kommt, so giebt sie reichlich Dämpfe aus, welche sich aber sogleich mit dem Wasserdampf der Luft zu Schwefelsäurehydrat vereinigen, und dieses muss sich vollständig in Form von Nebeln niederschlagen. Wir haben in gleicher Weise die Bildung von Nebeln beim Aussetzen der concentrirten Salpetersäure an die Luft erklärt (125.). Ebenso verhält es sich überhaupt mit allen gasförmigen oder flüchtigen Stoffen, die an der Luft rauchen.

153. Man erhält unmittelbar wasserfreie Schwefelsäure, wenn man ein Gemenge von schwefeligsaurem Gas und Sauerstoffgas durch eine, mit Platinschwamm, oder auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Chromoxyd gefüllte und zum Glühen erhitzte Röhre leitet. Das Gemenge der beiden Gase, welches sich nicht verbindet, wenn man es durch eine glühende Porcellanröhre leitet, tritt zu einer Verbindung zusammen, wenn die Röhre einen dieser Stoffe enthält, und doch erleiden weder das Platin, noch die Metalloxyde hierbei eine Veränderung. Wir begegnen hier einem neuen Beispiel jenes geheimnissvollen, noch nicht vollständig erklärten Einflusses, welchen die Gegenwart gewisser Stoffe auf die Bildung oder Zersetzung von Verbindungen ausübt, Thatsachen, die man unter dem allgemeinen Namen katalytische Erscheinungen zusammengefasst hat.

Erkältet man die rauchende Schwefelsäure unter 0^{0}, so scheiden sich Krystalle eines neuen Hydrates der Schwefelsäure ab, welches weniger Wasser enthält, als die einfach gewässerte Schwefelsäure ($HO \cdot SO_3$), und die Formel $2\,SO_3 + HO$ besitzt. Diese Krystalle schmelzen erst bei 35^{0}.

154. Das Verhalten der schwefelsauren Salze ist, je nach der Natur der darin enthaltenen Basis, sehr abweichend. Die Verbindungen der stärksten Basen mit Schwefelsäure, wie z. B. die von Kali, Natron, Baryt und Kalk, erleiden selbst in der stärksten Hitze keine Veränderung. Die schwefelsauren Salze schwächerer Basen werden bei mehr oder weniger hoher Temperatur zersetzt. Im Allgemeinen zerfällt die Schwefelsäure hierbei in schwefelige Säure und Sauerstoff, welch' letzterer häufig sich auf das Metalloxyd wirft und dieses höher oxydirt. Die schwefelsauren Salze einiger Sesquioxyde (R_2O_3), zu denen das Eisenoxyd gehört, zerfallen schon bei einer so niedrigen Temperatur, dass die Schwefelsäure unzersetzt entweicht. Auf das letztere Verhalten gründet sich die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure.

Bei mehreren metallurgischen Processen, namentlich bei der

Behandlung der Kupfererze, gewinnt man als Nebenproduct eine grosse Menge schwefelsaures Eisenoxydul, welches im Handel den Namen Eisenvitriol (grüner Vitriol) führt. Dieses Salz besitzt die Formel:

$$FeO\ .\ SO_3 + 7\,HO.$$

Durch die Einwirkung der Wärme verliert der Eisenvitriol zuerst 6 Aequivalente Wasser, das siebente geht erst bei höherer Temperatur weg. Erhitzt man noch stärker, so verwandelt sich das Eisenoxydul auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure in Eisenoxyd, wozu es noch halb soviel Sauerstoff aufnimmt als es schon enthält, und die Hälfte der Schwefelsäure wird hierdurch in schwefelige Säure verwandelt. Es bleibt ein basisch schwefelsaures Eisenoxyd $Fe_2O_3\ .\ SO_3$ zurück.

Diese Zersetzung wird durch die Gleichung:

$$2\,(FeO\ .\ SO_3) = SO_2 + Fe_2O_3\ .\ SO_3$$

dargestellt.

Erhöht man die Temperatur noch mehr, so zersetzt sich das basisch schwefelsaure Eisenoxyd seinerseits in frei werdende Schwefelsäure und rückbleibendes Eisenoxyd. Das schwefelsaure Eisenoxyd enthält in dem Augenblick seiner Zersetzung noch ein wenig Wasser, so dass die entweichende Schwefelsäure nicht ganz frei von Wasser ist.

Man kann eine dem Nordhäuser Vitriolöl ähnliche Säure in dem Laboratorium sich darstellen, wenn man in eine thönerne Retorte das im Handel unter dem Namen Colcothar bekannte Eisenoxyd bringt, dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und destillirt. Die anfangs übergehende Säure wird nicht aufgefangen, weil sie viel Wasser enthält; später destillirt eine an wasserfreier Schwefelsäure sehr reiche Säure über.

155. Die fabrikmässige Bereitung des ersten Schwefelsäurehydrats, welches man auch englische Schwefelsäure nennt, gründet sich auf folgende, schon früher erwähnte Reactionen:

1. Stickstoffoxyd (NO_2) geht in Berührung mit überschüssiger Luft in Untersalpetersäure NO_4 über.
2. Die Untersalpetersäure verwandelt sich in Berührung mit warmem Wasser in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxydgas:

$$3\,NO_4 + 2\,HO = 2\,(HO\ .\ NO_5) + NO_2.$$

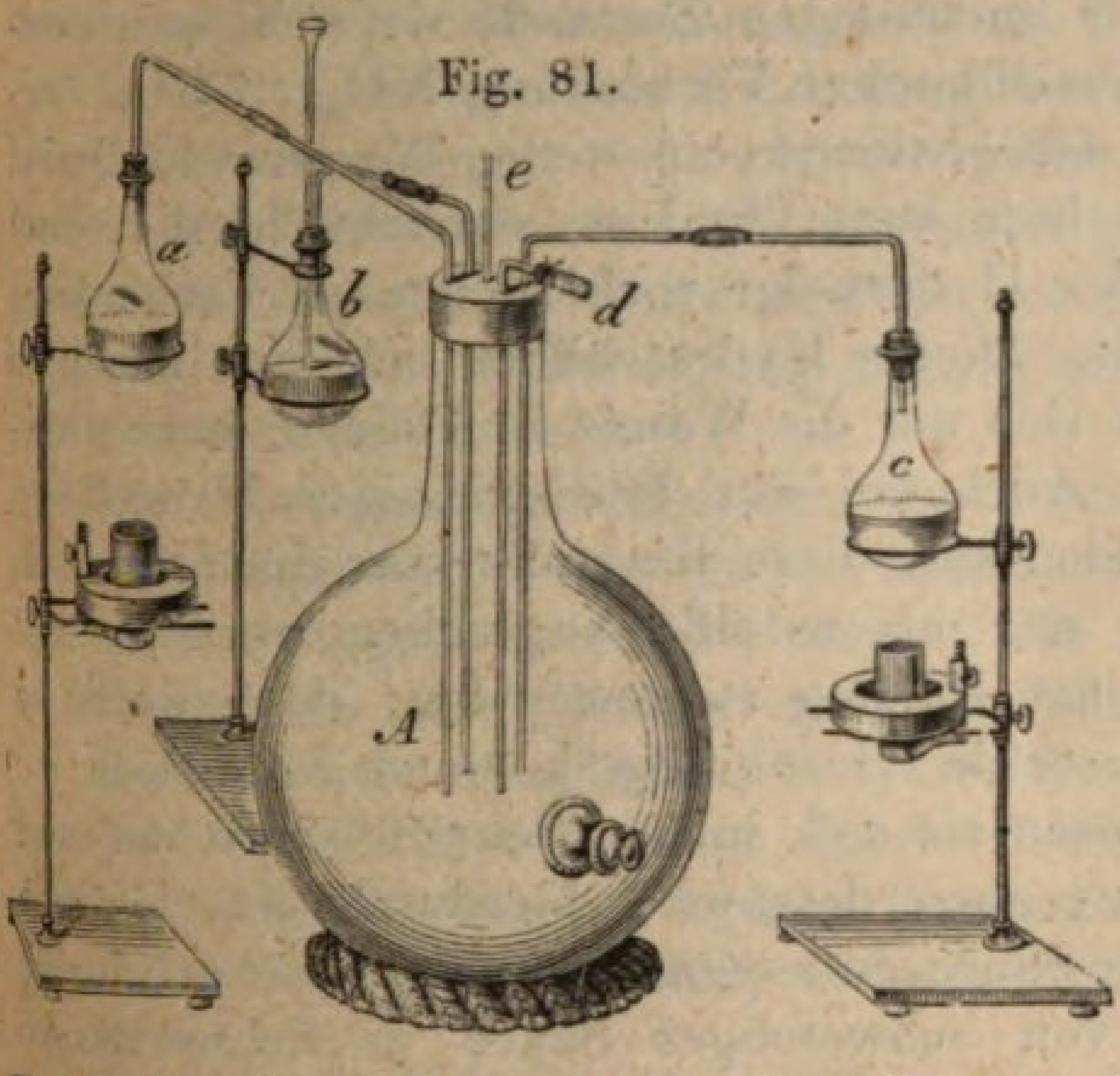
3. Die schwefelige Säure wird durch Salpetersäurehydrat in Schwefelsäurehydrat übergeführt, wobei die Salpetersäure sich in Untersalpetersäure verwandelt:

$$SO_2 + NO_5 + n\,HO = SO_3 + NO_4 + n\,HO.$$

Der folgende Versuch zeigt alle, bei der Bereitung der englischen Schwefelsäure stattfindenden Reactionen:

In einen grossen mit Luft gefüllten Ballon *A* (Fig. 81) leitet man 1) schwefelige Säure, die man im Kolben *a* aus concentrirter Schwefelsäure und Kupfer entwickelt; 2) Stickstoffoxydgas, in dem Kolben *b* durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kupferdrehspähne bereitet; 3) Wasserdampf aus dem Kolben *c*.

Fig. 81.



Das Stickstoffoxyd verbindet sich, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, mit dem Sauerstoff derselben zu Untersalpetersäure (NO_4), welche durch die Einwirkung des Wasserdampfes sich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd umsetzt. Die hierbei gebildete Salpetersäure führt die schwefelige Säure in Schwefelsäure über, und verwandelt sich hierdurch wieder in Untersalpetersäure, welche mit Wasser in Berührung sogleich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd übergeht. Das neu entstandene Stickstoffoxyd nimmt abermals Sauerstoff aus der Luft auf, geht in Untersalpetersäure über, und diese Aufeinanderfolge der merkwürdigen Reactionen setzt sich immer fort, in der Weise, dass, so lange der Ballon Sauerstoff enthält, ein und dieselbe Menge von Stickstoffoxydgas eine unbegränzte Menge von schwefeliger Säure in Schwefelsäure überführen kann. Durch die Röhre *d* kann man einen langsamen Strom von Sauerstoff einführen, und so den Process beliebig lange fortsetzen.

Es ist ferner einleuchtend, dass das Stickstoffoxyd in diesem Versuche durch eine beliebige andere höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs ersetzt werden kann, wie z. B. durch salpeterige Säure oder durch Salpetersäure.

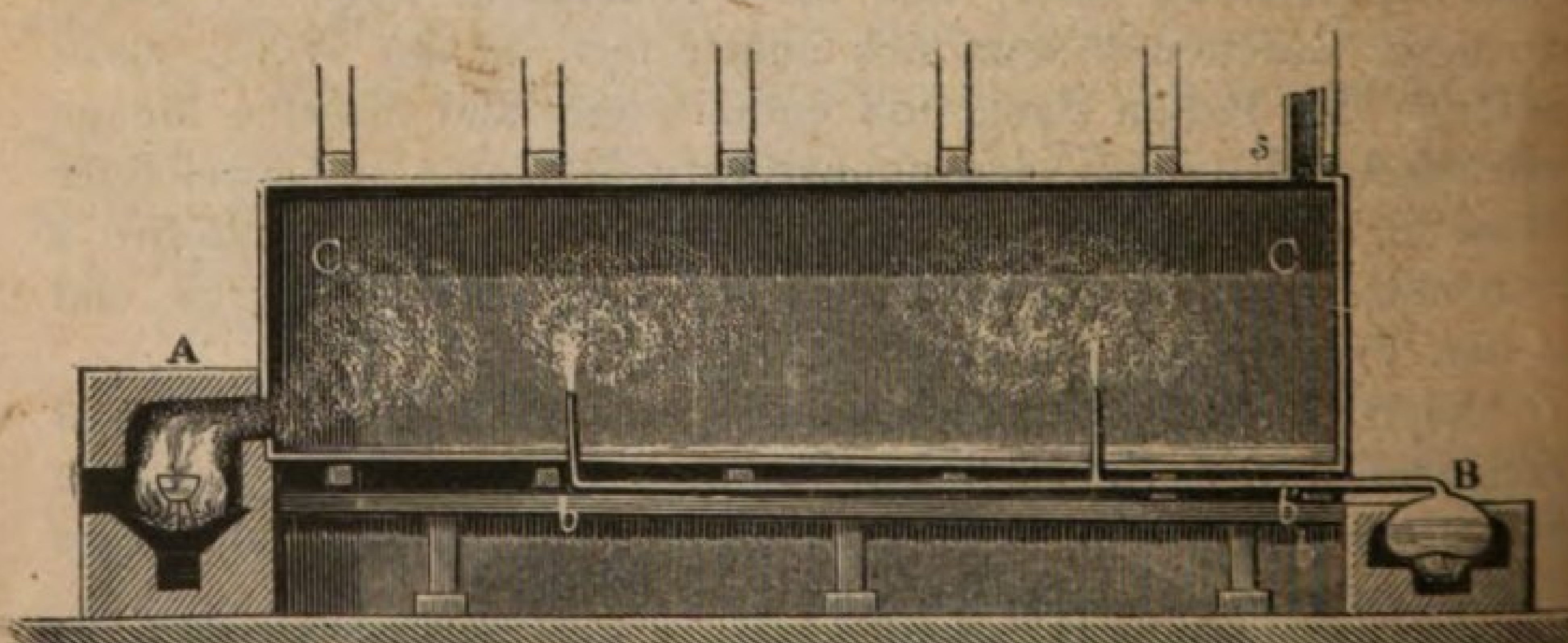
Zu allen diesen Zersetzungen ist, wie erwähnt, die Gegenwart von Wasser nothwendig; man muss daher fortwährend viel Wasserdampf in den Ballon treten lassen.

Ist weniger Wasser vorhanden, so ändert sich die Zersetzung;

angenommen, es sei kein Wasser in dem Ballon, so wirken schwefelige Säure und Untersalpetersäure nur schwierig auf einander; wir haben übrigens gesehen (139.), dass beim Zusammenbringen beider Körper im flüssigen Zustande sie sich nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Verbindung $NO_3 \cdot 2SO_3$ vereinigen. Enthält das Gasgemenge ein wenig Wasser, so findet diese Einwirkung leichter statt, und es entsteht hierbei eine Verbindung, welche das Hydrat der vorhergehenden Verbindung $NO_3 \cdot 2SO_3$ darstellt. Dieses Hydrat bildet sich fast immer in dem Ballon und setzt sich auf die Wände in kleinen, krystallinischen Schuppen ab. Auch bei der fabrikmässigen Darstellung der Schwefelsäure bilden sich diese Krystalle sehr häufig, doch darf ihre Entstehung nur als zufällig angesehen werden, und man thut sogar gut, ihre Bildung zu vermeiden; denn wenn sie nicht alsbald mit Wasser in Berührung kommen, wodurch sie zersetzt werden, so lösen sie sich in der Schwefelsäure auf und verunreinigen dieselbe; ausserdem wird hierdurch eine gewisse Menge von salpeteriger Säure entzogen, welche zur Ueberführung einer neuen Menge von schwefeliger Säure in Schwefelsäure hätte dienen können.

Bei der fabrikmässigen Bereitung der Schwefelsäure entwickelt man die schwefelige Säure durch Verbrennen von Schwefel in einem kleinen gemauerten Ofen *A* (Fig. 82), und leitet das Gas, gemengt mit überschüssiger Luft, in grosse aus Balken gezimmerte Kammern *C*, *C*, welche inwendig mit genau an einander gelötheteten Bleiplatten ausgelegt sind, so dass ein ganz

Fig. 82.



von Blei eingefasster Raum abgeschlossen ist (Bleikammer). Man leitet zugleich Salpetersäure dampfförmig ein, die man aus einer

Mischung von Salpeter und Schwefelsäure entwickelt, wobei dieselbe mittelst des brennenden Schwefels erhitzt wird. Man erhitzt ferner im Kessel *B* Wasser zum Kochen und lässt den Wasserdampf durch das Rohr *b* in die Bleikammer treten. In der Bleikammer findet die näher beschriebene Umsetzung statt, und die entstandene Schwefelsäure sammelt sich mit viel Wasser verdünnt auf dem Boden der Bleikammer an. Man wendet gewöhnlich eine Reihe zusammenhängender Bleikammern an, so dass die Gase längere Zeit mit einander in Berührung bleiben und Gelegenheit haben, auf einander einzuwirken.

Die verdünnte Schwefelsäure wird anfangs in flachen Bleipfannen eingedampft, bis sie so concentrirt geworden ist, dass sie das Blei angreifen würde, worauf die weitere Concentration in Glasretorten oder Platinretorten geschieht.

Die käufliche (englische) Schwefelsäure ist nicht ganz so concentrirt als sie überhaupt durch Erhitzen erhalten werden kann. Ihr specif. Gewicht beträgt gewöhnlich 1,815 und sie enthält daher etwa 89 Proc. Schwefelsäurehydrat.

Unterschwefelsäure: S_2O_5.

156. Digerirt man wässerige schwefelige Säure mit Manganhyperoxyd in der Kälte, so verliert dieselbe bald ihren Geruch, und die Flüssigkeit enthält unterschwefelsaures Manganoxydul gelöst. 2 Aeq. schwefelige Säure verbinden sich mit 1 Aeq. Sauerstoff, welchen sie dem Manganhyperoxyd entziehen, wodurch letzteres in Manganoxydul übergeht. Man hat also:

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnO \,.\, S_2O_5.$$

Auch beim Einleiten von schwefeliger Säure in warmes Wasser, in welchem feinzertheiltes Manganhyperoxyd suspendirt ist, wird die schwefelige Säure aufgenommen; aber in diesem Falle zersetzt 1 Aeq. schwefelige Säure 1 Aeq. Manganhyperoxyd und bildet schwefelsaures Manganoxydul:

$$MnO_2 + SO_2 = MnO \,.\, SO_3.$$

Die Zersetzung ändert sich also mit der Temperatur.

Zur Darstellung der Unterschwefelsäure leitet man durch Wasser, in welchem Manganhyperoxyd fein zertheilt ist, einen Strom von schwefeliger Säure, wobei die zwei beschriebenen Zersetzungen gleichzeitig stattfinden; es entsteht also sowohl schwefelsaures, als auch unterschwefelsaures Manganoxydul. Man filtrirt die Flüssigkeit und versetzt sie mit einer Lösung von Barythydrat, welches das Manganoxydul abscheidet, und schwefelsauren und unterschwefelsauren Baryt bildet. Der schwefelsaure

Baryt ist in Wasser ganz unlöslich und schlägt sich daher mit dem Manganoxydul nieder, so dass die Flüssigkeit nur unterschwefelsauren Baryt gelöst enthält, den man durch Abdampfen krystallisirt erhält.

Den unterschwefelsauren Baryt löst man von Neuem in Wasser auf und setzt allmälig verdünnte Schwefelsäure, aber nur so lange zu, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht; hierdurch ist sämmtlicher Baryt als schwefelsaurer Baryt gefällt worden, und die Flüssigkeit enthält nur Unterschwefelsäure gelöst. Durch Verdampfen der Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe erhält man die Säure in concentrirterer Form. Man darf die etwas concentrirte Säure nicht in der Wärme eindampfen, weil sie unter diesen Umständen in schwefelige Säure und Schwefelsäure zerfällt.

Durch doppelte Zersetzung kann man aus dem unterschwefelsauren Baryt leicht die verschiedenen unterschwefelsauren Salze darstellen. Es genügt hierzu, die Lösung des unterschwefelsauren Baryts mit den Lösungen der schwefelsauren Metalloxyde, welche man mit Unterschwefelsäure verbinden will, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zu versetzen. Der Baryt wird hierdurch in Verbindung mit Schwefelsäure abgeschieden, und in der Lösung ist das unterschwefelsaure Salz enthalten, welches man durch Abdampfen krystallisirt erhält.

Die Zusammensetzung der Unterschwefelsäure ist:

2 Aeq.	Schwefel	32	44,44
5 »	Sauerstoff	40	55,56
1 »	Unterschwefelsäure . .	72	100,00.

Unterschwefelige Säure: S_2O_2.

157. Diese Säure wurde bis jetzt noch nicht für sich dargestellt und sie ist nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Die unterschwefeligsauren Salze erhält man auf verschiedene Weise:

Kocht man eine Lösung von schwefeligsaurem Natron, oder einem anderen schwefeligsauren Salz, mit überschüssigen Schwefelblumen, so löst sich eine grosse Menge davon auf und das schwefeligsaure Natron, $NaO . SO_2$, geht in unterschwefeligsaures Natron, $NaO . S_2O_2$, über. Dieses Salz krystallisirt leicht.

Giesst man Chlorwasserstoffsäure in eine sehr kalte Lösung von unterschwefeligsaurem Natron, so trübt sich die Flüssigkeit zu Anfang nicht; bald aber zersetzt sich die unterschwefelige

Säure unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefeliger Säure.

Man erhält die unterschwefeligsauren Salze auch noch auf andere Weise. In einer Lösung von schwefeliger Säure verschwindet ein Stück Zink, welches man hineinbringt, ohne dass Wasserstoff entwickelt wird. Die Oxydation findet auf Kosten eines Theils der schwefeligen Säure statt, welche hierdurch in unterschwefelige Säure übergeht, so dass die Lösung schwefeligsaures und unterschwefeligsaures Zinkoxyd enthält; es ist nämlich:

$$2\,Zn + 3\,SO_2 = ZnO\,.\,S_2O_2 + ZnO\,.\,SO_2.$$

Die Auflösungen alkalischer Schwefelmetalle nehmen an der Luft schnell Sauerstoff auf und verwandeln sich in unterschwefeligsaure Salze.

Kocht man die Lösung von Kali, Natron oder Baryt mit überschüssigem Schwefel, so erhält man, neben mit Schwefel gesättigten Schwefelmetallen, unterschwefeligsaure Salze. Mit Kali geht diese Zersetzung in folgender Weise vor sich:

$$3\,KO + 12\,S = 2\,KS_5 + KO\,.\,S_2O_2.$$

Die Zusammensetzung der unterschwefeligen Säure ist:

2 Aeq.	Schwefel	32	66,67
2 »	Sauerstoff	16	33,33
1 »	unterschwefelige Säure	48	100,00.

Pentathionsäure: S_5O_5; Tetrathionsäure: S_4O_5; Trithionsäure: S_3O_5.

157b. Diese drei nur in theoretischer Hinsicht interessanten Säuren sind sehr veränderlich und lassen sich zum Theil in einander überführen.

Leitet man gleichzeitig schwefelige Säure und Schwefelwasserstoffgas in Wasser, so scheidet sich Schwefel ab und in der Lösung findet sich Pentathionsäure, deren Bildung durch folgende Gleichung erklärt werden kann:

$$5\,SO_2 + 5\,HS = S_5O_5 + 5\,HO + 5\,S.$$

Die Pentathionsäure hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung unter der Glocke der Luftpumpe als eine syrupdicke Flüssigkeit von 1,5 specif. Gewicht.

Die Pentathionsäure verwandelt sich, wenn sie theilweise mit Kali gesättigt, zum Kochen erhitzt wird, unter Abscheidung von Schwefel in Tetrathionsäure ($S_5O_5 = S_4O_5 + S$). Die Tetrathionsäure wird leichter durch Einwirkung von Jod auf unterschwefeligsaure Salze dargestellt; z. B. $2\,(NaO\,.\,S_2O_2) + J =$

$NaJ + NaO . S_4O_5$. Die Tetrathionsäure kann aus ihren Salzen durch stärkere Säuren abgeschieden und durch Verdunsten bei gelinder Wärme in concentrirter Lösung erhalten werden.

Unter gewissen Umständen scheidet die Tetrathionsäure noch 1 Aeq. Schwefel ab und verwandelt sich in Trithionsäure ($S_4O_5 = S + S_3O_5$). Leichter erhält man die Trithionsäure durch Einleiten von schwefeliger Säure in eine Lösung von unterschwefeligsaurem Kali, wobei die Temperatur auf 25 — 30° erhalten wird. Es scheidet sich hierbei Schwefel ab, und durch Zusatz von Weingeist kann man das gelöste trithionsaure Kali ausfällen. Die Bildung dieses Salzes lässt sich durch die Gleichung:

$$2(KO . S_2O_2) + 3SO_2 = 2(KO . S_3O_5) + S$$

darstellen.

Beim Erwärmen mit überschüssigem Kali verwandeln sich die Tetrathionsäure und Trithionsäure in Gemenge von unterschwefeligsaurem und schwefeligsaurem Kali.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

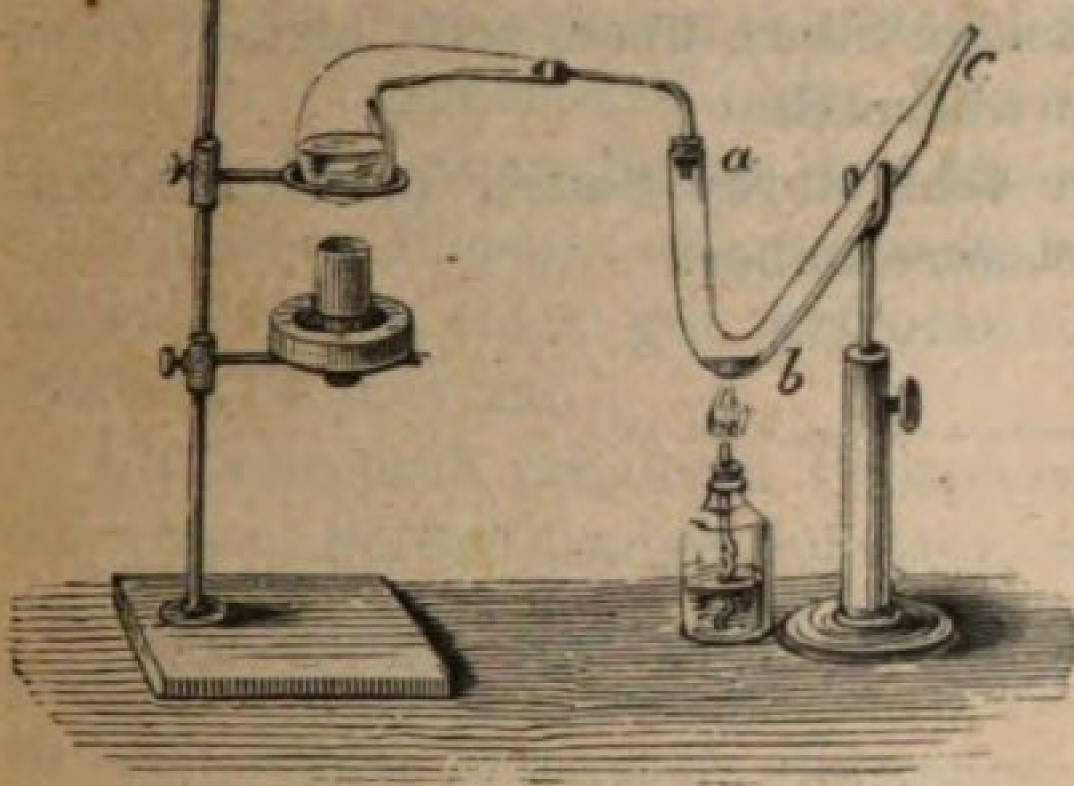
158. Das Selen vereinigt sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen; die eine Verbindung entspricht der schwefeligen Säure SO_2, die andere der Schwefelsäure SO_3. Ausser diesen nehmen die Chemiker noch ein drittes Oxyd des Selens an, welchem der unangenehme, beim Verbrennen des Selens an der Luft sich entwickelnde Geruch zugeschrieben wird; man kennt aber die Eigenschaften dieses Oxyds nicht.

Selenige Säure: SeO_2.

159. Beim Verbrennen des Selens im Sauerstoff verwandelt es sich in selenige Säure. Zur Darstellung der selenigen Säure durch Verbrennen des Selens bringt man ein Stück davon in eine gebogene Röhre *a b c* (Fig. 83), und verbindet das eine Ende mit einer Retorte, in welcher etwas chlorsaures Kali enthalten ist. Durch Erhitzen des letzteren entwickelt man Sauerstoffgas; sobald die Entwickelung eintritt, erwärmt man den Theil *b* der gebogenen Röhre, in welchem das Stückchen Selen liegt; dieses entzündet sich alsbald und verbrennt mit blauer Flamme. Die

selenige Säure verdichtet sich an dem oberen Theil der Röhre in weissen Krystallnadeln.

Fig. 83.



Man kann auch durch Oxydation des Selens mit concentrirter Salpetersäure, oder besser noch mit einer Mischung von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, selenige Säure darstellen. Das Selen löst sich hierin auf, und beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt die selenige Säure in Gestalt einer weissen Masse. Unter gleichen Verhältnissen verwandelt sich der Schwefel, wie wir gesehen haben, in Schwefelsäure.

Die selenige Säure ist in Wasser sehr leicht löslich. Sie hält den Sauerstoff nicht sehr fest gebunden, so dass er ihr von vielen Körpern entzogen werden kann. Eisen und Zink zersetzen die selenige Säure in ihrer Lösung und schlagen Selen in Form eines rothen Pulvers nieder. Eine ähnliche Zersetzung bewirkt die schwefelige Säure.

Selensäure: SeO_3.

160. Beim Schmelzen von Selen, oder auch von Selenblei, mit salpetersaurem Kali bildet sich selensaures Kali, welches man durch wiederholte Krystallisationen reinigt. Das selensaure Kali löst man in Wasser, zersetzt es durch salpetersaures Bleioxyd unter Abscheidung von unlöslichem, selensaurem Bleioxyd und sammelt dieses auf einem Filter. Das gut ausgewaschene selensaure Bleioxyd wird in Wasser vertheilt, wodurch man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, und hierdurch in sich abscheidendes Schwefelblei und Selensäurehydrat, welches in Wasser gelöst bleibt, zersetzt.

Diese Zersetzung findet statt nach der Gleichung:

$$PbO \cdot SeO_3 + HS = PbS + HO \cdot SeO_3.$$

Die Lösung der Selensäure in Wasser kann durch Eindampfen concentrirt werden, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit auf 290° gestiegen ist. Sucht man sie hierauf noch mehr zu concentriren, so zerfällt die Selensäure in Sauerstoff und selenige Säure.

Selensäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sich gegen-

seitig in selenige Säure, Chlor und Wasser. Die schwefelige Säure ist ohne Einwirkung auf die Selensäure, während sie die selenige Säure sogleich zerlegt. Um daher aus der Selensäure das Selen abzuscheiden, führt man sie zuerst durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in selenige Säure über, setzt hierauf schwefelige Säure zu, und kocht abermals.

Die Selensäure ist eine sehr starke Säure, die sich in ihren Eigenschaften der Schwefelsäure nähert.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

161. Der Phosphor bildet drei verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff, welche sämmtlich Säuren sind, nämlich:

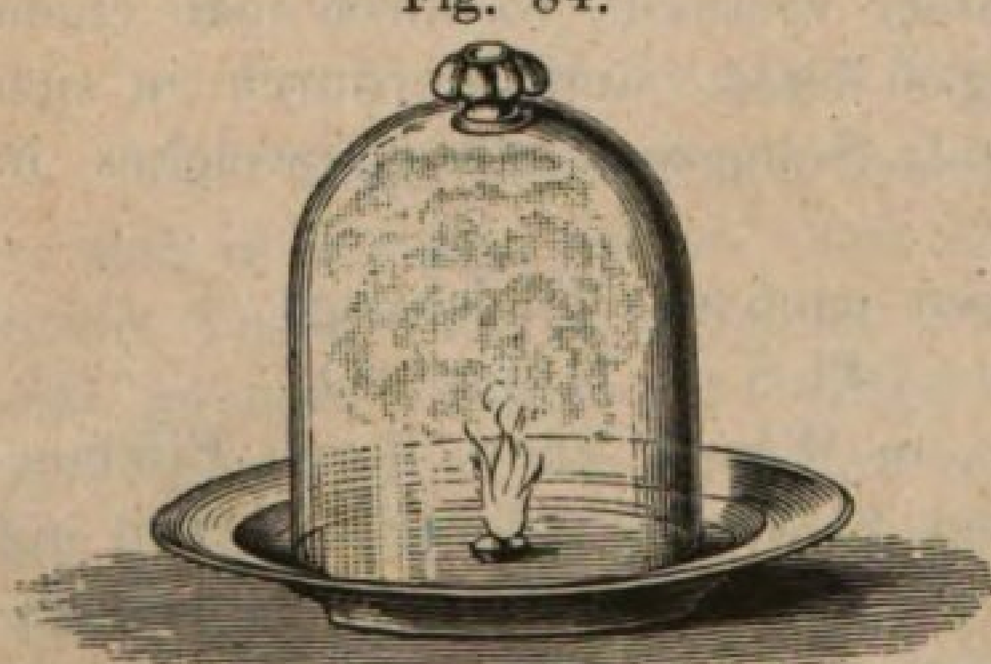
1. die Phosphorsäure PO_5,
2. die phosphorige Säure PO_3,
3. die unterphosphorige Säure . . PO.

Früher nahm man noch eine vierte Verbindung (Phosphoroxyd genannt) an, die aber jetzt als ein Gemenge von Phosphor mit einer der angeführten Säuren erkannt ist.

Phosphorsäure: PO_5.

162. Der Phosphor erzeugt beim Verbrennen an der Luft einen dicken weissen Rauch und setzt ein weisses Pulver ab, welches rasch Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Um eine grössere Menge davon darzustellen, nimmt man eine gut abgetrocknete Glasglocke, stellt sie auf einen trocknen Teller (Fig. 84) und lässt einige Stunden lang ein paar Stücke gebrannten Kalk auf einer Porcellanschale in der Glocke stehen, wodurch der Luft die Feuchtigkeit entzogen wird. Man nimmt hierauf die Schale aus der Glocke und setzt an ihre Stelle ein Schälchen, mit einem Stück brennendem Phosphor. Die Verbrennung hält

Fig. 84.



an, so lange noch eine hinreichende Menge von Sauerstoff in der Glocke vorhanden ist. Die Phosphorsäure scheidet sich als eine weisse, schneeartige Masse an der Wand der Glocke ab, und fällt von da auf den Teller; in dem Schälchen bleibt nach vollständiger Verbrennung ein röthlicher Körper, welchen man früher für Phosphoroxyd hielt. Es ist ein Gemenge von rothem Phosphor mit einer Säure des Phosphors. Man sammelt die abgeschiedene Phosphorsäure rasch mittelst eines Platinspatels, und hebt sie in einer gut getrockneten Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel auf.

Die hierdurch erhaltene Phosphorsäure ist wasserfrei; es ist eine weisse, pulverförmige Substanz, welche beim Druck sich zusammenballt. Sie zieht sehr begierig Wasser aus der Luft an und zerfliesst. Wirft man sie in Wasser, so entsteht ein Zischen, wie beim Eintauchen eines glühenden Eisens in Wasser; es wird daher bei der Verbindung der wasserfreien Phosphorsäure mit Wasser viel Wärme entwickelt.

Die wässerige Lösung der Phosphorsäure lässt sich ohne Zersetzung abdampfen; anfangs hinterbleibt eine syrupartige Masse, welche bei hinlänglicher Concentration Krystalle von Phosphorsäurehydrat abscheidet; fährt man fort, die Flüssigkeit in einer Platinschale zu erhitzen, so verliert sie die letzten Antheile von Wasser, welche sie überhaupt abgeben kann; sie schmilzt hierauf in der Rothglühhitze zu einer durchsichtigen, halbflüssigen Masse, welche glasartig erstarrt. Sie giebt in der Rothglühhitze eine ansehnliche Menge von Dämpfen aus, aber sie befindet sich alsdann noch weit von ihrem Siedepunkt.

Die glasartige Phosphorsäure ist nicht wasserfrei, sondern sie enthält noch 11,2 Proc. Wasser, oder 1 Aequivalent, welches man ihr durch Erhitzen nicht entziehen kann. Die einmal mit Wasser in Verbindung getretene Phosphorsäure lässt sich durch blosses Erhitzen nicht wieder wasserfrei erhalten.

163. Durch Auflösen von Phosphor in Salpetersäure erhält man sogleich wasserhaltige Phosphorsäure. Man verwendet auf 1 Thl. Phosphor 13 Thle. verdünnte Salpetersäure, von höchstens 1,20 specif. Gewicht, und bringt diese in eine, mit kalt gehaltener Vorlage versehene Glasretorte. Beim Erwärmen entwickeln sich viele rothe Dämpfe, und der Phosphor verschwindet bald. Bei concentrirter Säure kann die Einwirkung so lebhaft werden, dass die Gase und Dämpfe nicht schnell genug aus dem Retortenhals strömen können und eine Explosion bewirken, welche wegen der zu befürchtenden Brandwunden immer gefährlich ist.

Wendet man sehr verdünnte Salpetersäure an, so ist die Einwirkung viel gelinder und ein Theil der Salpetersäure destillirt über, ohne auf den Phosphor gewirkt zu haben. Man unterbricht die Operation, sobald der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt ist, und giesst das Destillat in die Retorte zurück, eine Operation, welche man Cohobiren des Destillats nennt. Hierauf fängt man die Destillation von Neuem an. Nachdem der Phosphor sich vollständig gelöst hat, fährt man fort zu destilliren, bis die in der Retorte enthaltene Flüssigkeit Syrupsconsistenz angenommen hat; hierbei muss man einhalten und die Flüssigkeit weiter in einer Platinschale concentriren, weil zur Vertreibung der letzten Antheile von Wasser und Salpetersäure eine höhere Temperatur erforderlich ist, in welcher die Phosphorsäure das Glas in der Retorte angreifen und dadurch verunreinigt werden würde.

Die geschmolzene Phosphorsäure enthält 11,2 Proc. Wasser. Der Sauerstoffgehalt dieses Wassers verhält sich zu dem Sauerstoffgehalt in der wasserfreien Phosphorsäure, wie 1 : 5, so dass dieses Hydrat die Formel $PO_5 + HO$ hat.

Bringt man die glasartige Phosphorsäure unter eine Glocke mit einer doppelt so grossen Wassermenge als sie schon enthält, so verwandelt sie sich in eine krystallinische Masse, welche ein bestimmtes Hydrat von der Forme $PO_5 + 3HO$ ist. Die nämlichen Krystalle bilden sich zuweilen in einer gehörig concentrirten Phosphorsäure.

Setzt man endlich zu der glasartigen Phosphorsäure eine, ihrem Wassergehalt gleiche Menge von Wasser, so erhält man ebenfalls von den vorherigen verschiedene Krystalle, deren Formel $PO_5 + 2HO$ ist.

Wir kennen also drei bestimmte Hydrate der Phosphorsäure:

1. erstes Phosphorsäurehydrat (Metaphosphorsäure) $PO_5 + HO$,
2. zweites Phosphorsäurehydrat (Pyrophosphorsäure) $PO_5 + 2HO$,
3. drittes Phosphorsäurehydrat $PO_5 + 3HO$.

Jede dieser drei Säuren bildet mit den Basen eigenthümliche, von den der anderen Säuren verschiedene Salze, nämlich*):

1. einbasisch phosphorsaure (metaphosphorsaure) Salze $PO_5 + RO$.
2. zweibasisch phosphorsaure (pyrophosphorsaure) Salze $PO_5 + 2RO$,

*) Durch das Zeichen RO stellt man jedes beliebige Metalloxyd dar, welches 1 Aeq. Sauerstoff enthält.

3. dreibasisch phosphorsaure (gewöhnlich phosphorsaure) Salze $PO_5 + 3RO$.

Diese drei, in ihren Eigenschaften wesentlich verschiedenen Säuren lassen sich leicht, die eine in die andere, überführen. Erhitzt man die gewöhnliche Phosphorsäure ($PO_5 + 3HO$) bis gegen 212°, so verliert sie 1 Aeq. Wasser und zeigt hierauf die Eigenschaften der Pyrophosphorsäure ($PO_5 + 2HO$). Durch Erhitzen zum Glühen verliert die aus gewöhnlicher Phosphorsäure anfangs entstandene Pyrophosphorsäure ein weiteres Aequivalent Wasser und geht in Metaphosphorsäure ($PO_5 + HO$) über. Umgekehrt verwandeln sich Metaphosphorsäure und Pyrophosphorsäure beim Kochen mit Wasser wieder in gewöhnliche Phosphorsäure. In ihren Verbindungen mit Basen erleiden dagegen diese Säuren beim Kochen mit Wasser keine Veränderung.

164. Man stellt die Phosphorsäure häufig aus gebrannten Knochen dar; durch Digestion derselben mit Schwefelsäure und Wasser erhält man sauren phosphorsauren Kalk in Lösung (76.), der eingedampft und mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure versetzt, in freie Phosphorsäure und schwefelsauren Kalk zerfällt. Verdünnt man hierauf mit Wasser, filtrirt den schwerlöslichen schwefelsauren Kalk ab, und dampft die Lösung in Platingefässen ein, so entweicht die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure, während Phosphorsäure zurückbleibt. Diese ist jedoch niemals frei von Alkalien, die in geringer Menge in den Knochen vorhanden sind.

Man kann auch den sauren phosphorsauren Kalk mit Ammoniak versetzen, wodurch ein Theil der Phosphorsäure in Verbindung mit sämmtlichem Kalk niederfällt, während der grössere Theil der Säure in Verbindung mit Ammoniak gelöst bleibt. Durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes entweicht das Ammoniak, während die Phosphorsäure hinterbleibt. Dieses Verfahren ist sehr billig, aber die dargestellte Säure enthält stets etwas Ammoniak.

Die Phosphorsäure ist eine sehr starke Säure, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur schwächer als die Schwefelsäure ist, aber bei hinreichender Temperaturerhöhung diese stets aus ihren Verbindungen austreibt, weil sie weniger flüchtig ist.

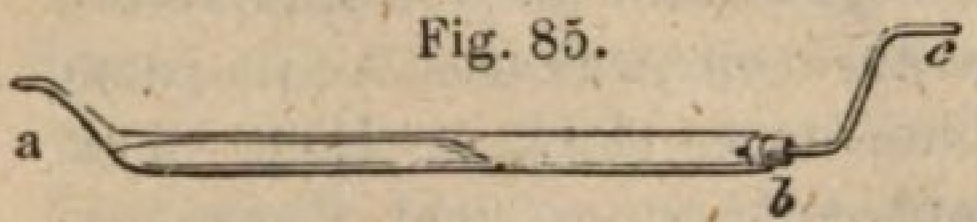
165. Die Zusammensetzung der Phosphorsäure wird auf die bei der Schwefelsäure beschriebene Weise bestimmt.

Phosphorige Säure: PO_3.

166. Wie wir gesehen haben, geht der Phosphor beim Ver-

brennen im freien Sauerstoff oder in atmosphärischer Luft in Phosphorsäure über. Man kann aber die Verbrennung in der Weise leiten, dass eine niedrigere Oxydationsstufe entsteht; lässt man nämlich die Luft sehr langsam über erhitzten Phosphor streichen, so bildet sich nur phosphorige Säure. Um diesen Versuch auszuführen, bringt man ein Stück Phosphor in eine, an einem Ende *a* in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre (Fig. 85) und verbindet das andere Ende derselben mit einem Aspirator. Erhitzt man hierauf den Phosphor und lässt das Wasser des Aspirators sehr langsam, gewissermaassen tropfenweise, ausfliessen, so dringt die Luft durch die Spitze *a* ein, und die geringe Menge von Sauerstoff, welche mit der ansehnlichen Menge von Phosphor zusammenkommt, verbindet sich mit diesem zu phosphoriger Säure, welche sich in dem oberen Theil der Röhre *ab* in Form eines pulverförmigen Sublimats absetzt. Dieses Sublimat lässt sich in der, nur Stickstoff enthaltenden Röhre durch Erhitzen von einer Stelle zur anderen treiben. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt zu Phosphorsäure.

Fig. 85.



Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Phosphor an der Luft immer mit einem weissen, in der Dunkelheit leuchtenden Nebel umgeben, welcher sich beim Zusammenkommen mit Wasser zu einer sauren Flüssigkeit verdichtet. Auch unter diesen Umständen entsteht hauptsächlich phosphorige Säure.

Will man auf diese Weise eine ansehnliche Menge von phosphoriger Säure darstellen, so nimmt man eine Anzahl von Glasröhren, wie *ab* (Fig. 86), welche bei *b* in eine, 1 bis 2 Millimeter weite Spitze ausgehen, bei *a* aber ganz offen sind. In jede dieser Röhren steckt man eine Phosphorstange, stellt etwa 20 Stück davon in einen Trichter (Fig. 87) auf eine mit etwas Wasser gefüllte Flasche, und bedeckt sie mit einer oben offenen Glasglocke. Die Phosphorstangen verbrennen langsam bei gewöhnlicher Temperatur; die hierbei entstehende phosphorige Säure, welche schwerer als die Luft ist, fällt in die Flasche hinunter und löst sich darin in dem Wasser auf, so dass man nach einigen Tagen eine ziemlich concentrirte Lösung dieser Säure erhält.

Fig. 86.



Fig. 87.



Wollte man die Phosphorstangen lose neben einander legen, so würde die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entwickelte Wärme an den Punkten, an welchen dieselben nahe beisammen sind, ihre Temperatur hinreichend erhöhen, um eine rasche Verbrennung des Phosphors einzuleiten. Es würde Entzündung eintreten und hauptsächlich Phosphorsäure sich bilden. Die Glasröhren, welche die Phosphorstangen umgeben, wirken dem entgegen; sie verhindern die Berührung der Phosphorstangen, und die Verbrennung findet weniger lebhaft statt, weil die Luft keinen freien Zutritt hat.

Die hierbei im Glase sich sammelnde Lösung enthält dessenungeachtet eine gewisse Menge von Phosphorsäure, weil die phosphorige Säure, mit Luft in Berührung, schnell Sauerstoff aufnimmt und sich in Phosphorsäure verwandelt. Es ist deshalb nur schwierig zu vermeiden, dass in dem beschriebenen Versuch sich nicht ein Theil der phosphorigen Säure in Phosphorsäure verwandle.

Sehr reine phosphorige Säure erhält man durch Zersetzung von Dreifach-Chlorphosphor (PCl_3) (199.) mit Wasser; es entsteht hierbei 1 Aeq. phosphorige Säure und 3 Aeq. Chlorwasserstoffsäure. Diese Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:

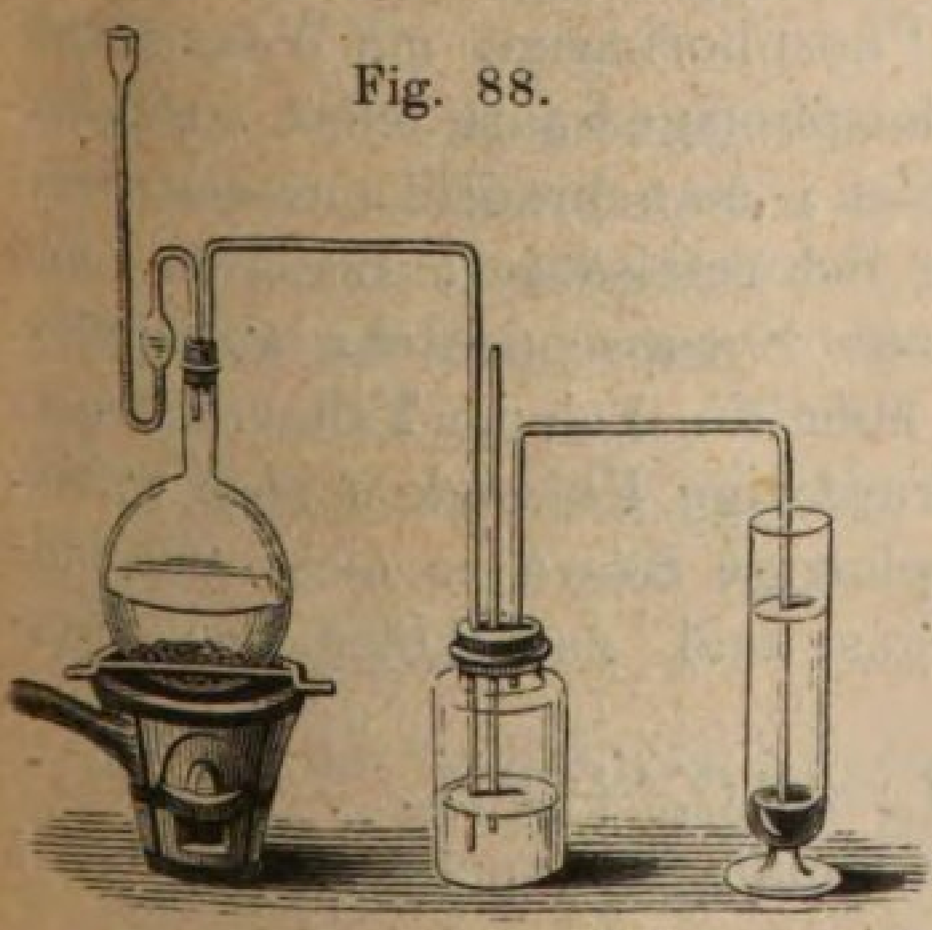
$$PCl_3 + 3\,HO = PO_3 + 3\,HCl.$$

Die phosphorige Säure und die Chlorwasserstoffsäure bleiben in der Flüssigkeit gelöst, und erst beim Verdampfen zur Syrupsconsistenz entweicht die letztere; stellt man die concentrirte Lösung hierauf unter die Glocke der Luftpumpe, so gesteht sie häufig vollständig zu einer krystallinischen Masse. Diese Krystalle sind ein Hydrat der phosphorigen Säure, von der Formel:

$$PO_3 + 3\,HO.$$

Man stellt häufig die phosphorige Säure durch Einwirkung von Chlor auf Phosphor bei Gegenwart von Wasser dar. Zu diesem Zweck bringt man in ein Standglas (Fig. 88) eine gewisse Menge von Phosphor und giesst etwas Wasser darauf. Man erwärmt das Glas in einem Wasserbad auf 40 bis 50°, so dass der Phosphor flüssig bleibt, und leitet durch eine bis auf den Boden des Glases reichende Röhre einen Strom von Chlorgas ein. Das

Fig. 88.



Chlor verbindet sich anfangs mit dem Phosphor, aber der entstandene Chlorphosphor zersetzt sich, in Berührung mit dem Wasser, unmittelbar in phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure.

Man kann übrigens nur schwierig eine Beimengung von Phosphorsäure vermeiden, weil durch einen Ueberschuss von Chlor, bei Gegenwart von Wasser, die phosphorige Säure augenblicklich in Phosphorsäure übergeführt wird.

167. Die phosphorige Säure nimmt leicht noch 2 Aeq. Sauerstoff auf und verwandelt sich in Phosphorsäure. Schon beim Erhitzen der syrupdicken Säurelösung zum Kochen zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, welcher nicht selbst entzündlich ist.

$$4\,(PO_3 + 3\,HO) = 3\,(PO_5 + 3\,HO) + PH_3.$$

Die Oxyde, welche den Sauerstoff weniger stark gebunden enthalten, werden beim Erhitzen mit phosphoriger Säure reducirt; aus den Lösungen des Quecksilber-, Silber- und Kupferoxyds werden die Metalle niedergeschlagen, aus arseniger Säure und schwefeliger Säure scheidet sich Arsen und Schwefel ab. Man wendet daher die phosphorige Säure zur Entfernung des giftigen Arsens aus Phosphorsäure an.

Die phosphorige Säure ist eine schwache Säure, welche sich mit 3 Aeq. Base zu verbinden vermag.

Unterphosphorige Säure: PO.

168. Kocht man Phosphor mit den Lösungen von Kali, Natron, Baryt oder mit Kalkmilch, so findet eine Zersetzung des Wassers statt, wobei Phosphorwasserstoff entweicht und unterphosphorige Säure, in Verbindung mit der vorhandenen Base, gelöst bleibt. Eine ähnliche Zersetzung findet beim Zusmmenkommen von Phosphorcalcium oder Phosphorbarium mit Wasser statt.

Man kann die freie unterphosphorige Säure leicht aus unterphosphorigsaurem Baryt darstellen; man braucht nur den Baryt durch tropfenweise zugegossene Schwefelsäure auszufällen, und kann hierauf die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abdampfen, ohne dass Zersetzung eintritt; aber in keinem Fall erhält man Krystalle. Erhitzt man die syrupartige Flüssigkeit noch weiter, so zersetzt sich die unterphosphorige Säure in nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und zurückbleibende Phosphorsäure:

$$2\,PO + 3\,HO = PO_5 + PH_3.$$

Die unterphosphorige Säure nimmt gern mehr Sauerstoff auf;

sie zersetzt viele Metalloxyde, wie z. B. Quecksilberoxyd und Kupferoxyd, unter Abscheidung der Metalle; auch die concentrirte Schwefelsäure wird bei gelindem Erwärmen von ihr zu schwefeliger Säure und selbst zu Schwefel reducirt.

Die unterphosphorige Säure bildet mit den Basen bestimmte Salze, welche zum Theil sehr gut krystallisiren. Man stellt sie leicht durch Zersetzung des unterphosphorigsauren Baryts mit löslichen schwefelsauren Salzen dar.

Die unterphosphorigsauren Salze entwickeln beim Kochen mit Kali in concentrirter wässeriger Lösung Wasserstoffgas und verwandeln sich zuerst in phosphorigsaure Salze, zuletzt in phosphorsaure Salze:

$$PO + 4\,HO = PO_5 + 4\,H.$$

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

169. Man kennt zwei Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff; die eine entspricht der phosphorigen Säure, die andere der Phosphorsäure.

Arsenige Säure: AsO_3.

170. Beim Erhitzen des Arsens in einem Strom von Sauerstoffgas, oder in atmosphärischer Luft, sublimirt ein weisser Körper; dies ist die arsenige Säure. Dieselbe findet sich im Mineralreich; man wendet sie in bedeutender Menge in der Malerei an, weil sie in Verbindung mit Kupferoxyd eine schöne grüne Farbe liefert.

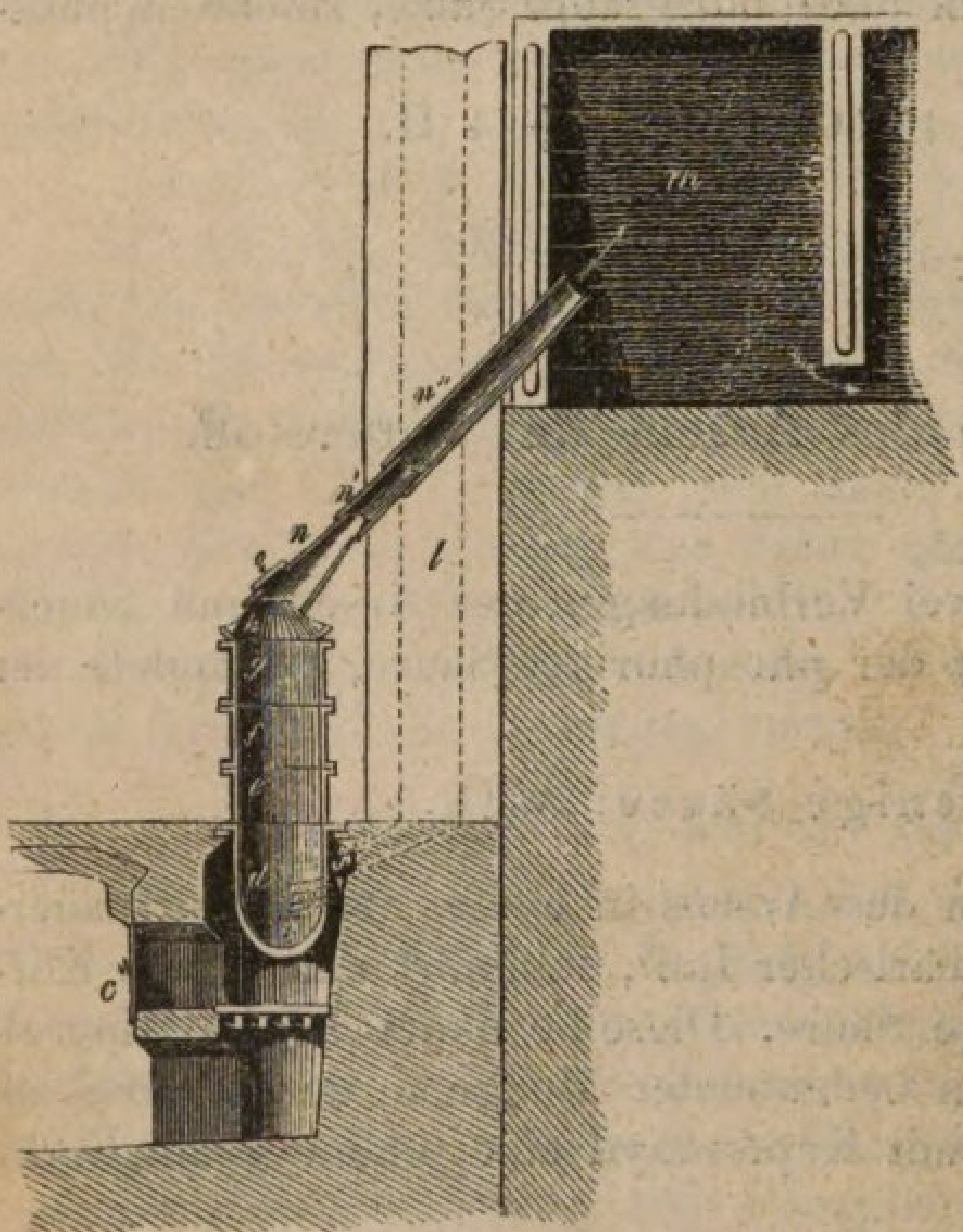
Man stellt die arsenige Säure durch Rösten*) gewisser Arsen-Schwefelmetalle dar, wie z. B. Arsen-Schwefeleisen, -Nickel oder -Kobalt. Gewöhnlich hat man dabei hauptsächlich die Absicht, das mit dem Arsen verbundene Metall zu gewinnen, namentlich ist dies bei den Nickel- und Kobalterzen stets der Fall. Das Erz wird meistens auf den Boden des Flammofens gebracht und so von dem heissen Luftstrom, welcher durch den Rost ge-

*) Unter der Bezeichnung Rösten versteht man die Operation, bei welcher man einen Stoff in Berührung mit Luft erhitzt, um ihn mit Sauerstoff zu verbinden.

gangen ist, durchstrichen. Der Schwefel verwandelt sich in schwefelige Säure, das Arsen in arsenige Säure; erstere entweicht durch den Rauchfang, während letztere in eigenen Gängen sich absetzt, welche zwischen dem Ofen und dem Kamin angebracht sind. Um die arsenige Säure rein zu erhalten, braucht man nur die hierbei gewonnene rohe Säure nochmals in eisernen Röhren zu sublimiren.

Die durch Rösten gewonnene arsenige Säure (Giftmehl) wird in dem (Fig. 89) dargestellten Apparat gereinigt (raffinirt). Man bringt sie in den eisernen Kessel *d*, setzt mehrere eiserne Ringe *e*, *f*, *g*, *h* auf und verbindet den letzten Theil mittelst der eisernen Röhren *n*, *n'*, *n''* mit den Condensationskammern *m*. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die arsenige Säure, und setzt sich an den eisernen Ringen in glasartigen Krusten ab.

Fig. 89.



Die frisch bereitete arsenige Säure ist ein glasartiger, ganz farbloser Stoff; die längere Zeit sich selbst überlassenen Stücke werden dagegen undurchsichtig, porcellanartig. Diese Veränderung geschieht nur langsam von der Oberfläche gegen das Innere des Stückes hin, und beim Zerbrechen findet man häufig, dass die äusserlich porcellanartigen Stücke im Inneren noch vollkommen glasartig sind.

Der glasartige und die porcellanartige Säure sind zwei isomere *) Modificationen desselben Stoffes; man beobachtet bei dieser Umwandlung keine Gewichtsveränderung; aber in diesen beiden Zuständen zeigt die arsenige Säure sehr verschiedene Eigenschaften.

*) Gleich zusammengesetzte.

Die glasartige Säure löst sich weit schneller, und in dreimal so grosser Menge, in Wasser auf, als die undurchsichtige Säure.

Die undurchsichtige Säure geht bei fortgesetztem Kochen mit Wasser in die glasartige Modification über; 1000 Theile kochendes Wasser lösen etwa 110 Theile der glasartigen Säure auf.

Durch den Einfluss von Wasser und einer niedrigen Temperatur verwandelt sich die glasartige Säure in undurchsichtige Säure; macht man daher eine concentrirte Lösung der glasartigen Säure, so enthält diese nach einiger Zeit nur noch eine, der Löslichkeit der undurchsichtigen Modification entsprechende Menge von Säure gelöst.

Durch mechanische Zertheilung wird die glasartige Säure in die undurchsichtige Modification übergeführt, so dass die gepulverte glasartige Säure nur noch die Löslichkeit der undurchsichtigen Säure besitzt.

Die arsenige Säure ist dimorph; gewöhnlich krystallisirt sie in regulären Octaëdern (specif. Gewicht 3,529); selten in Formen des rhombischen Krystallsystems.

Die Lösungen von arseniger Säure röthen die Lackmustinctur, aber nur nach Art der schwachen Säuren.

Die arsenige Säure löst sich leichter, und in grösserer Menge, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure als in reinem Wasser auf.

Die arsenige Säure besitzt bei gewöhnlicher Temperatur keinen merklichen Geruch; ein auf einen heissen Ziegelstein geworfenes Stück verflüchtigt sich in weissen Nebeln, ohne einen auffallenden Geruch zu verbreiten. Bringt man aber ein wenig arsenige Säure auf eine glühende Kohle, so tritt augenblicklich ein sehr starker Knoblauchgeruch auf. Dieser Geruch rührt von dem Dampf des metallischen Arsens her, welches aus der arsenigen Säure durch die Kohle reducirt wurde.

Arsensäure: AsO_5.

171. Beim Kochen von Arsen mit Salpetersäure verwandelt sich dasselbe zuerst in arsenige Säure; die arsenige Säure geht aber beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure oder leichter mit Königswasser in Arsensäure über. Beim Eindampfen zur Trockne hinterbleibt die Arsensäure als eine weisse Masse, die bei schwachem Glühen schmilzt und beim Erkalten glasartig erstarrt. Dieser Rückstand löst sich nur langsam in Wasser auf, und beim allmäligen Verdunsten scheidet sich das Hydrat der Arsensäure in grossen Krystallen aus der Lösung ab. Diese Krystalle lösen sich leicht in Wasser.

Die Arsensäure zersetzt sich, wenn man sie zum Rothglühen erhitzt, in sublimirende arsenige Säure und entweichenden Sauerstoff.

Die Arsensäure ist eine starke Säure, welche in ihren Verbindungsverhältnissen mit der Phosphorsäure übereinkommt und wie diese 3 Aeq. Base sättigt. Sie ist, wie die arsenige Säure, sehr giftig.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

172. Diese Verbindungen sind sehr zahlreich; man hat bis jetzt fünf derselben mit Bestimmtheit unterschieden, sowie andere noch zusammengesetztere dargestellt, welche als durch Vereinigung der übrigen entstanden betrachtet werden können.

Die fünf wichtigsten Verbindungen sind hiernach:

1. die unterchlorige Säure ClO;
2. die chlorige Säure ClO_3;
3. die Unterchlorsäure ClO_4;
4. die Chlorsäure ClO_5;
5. die Ueberchlorsäure ClO_7;

Wir fangen mit der Chlorsäure an, weil sie als Ausgangspunkt für alle übrigen Verbindungen betrachtet werden kann.

Chlorsäure: ClO_5.

173. Leitet man in concentrirte Kalilauge Chlorgas, bis sie damit gesättigt ist, so scheiden sich nach Verlauf einiger Zeit weisse krystallinische Blättchen von chlorsaurem Kali aus; in der Flüssigkeit ist viel Chlorkalium und die kleine Menge von chlorsaurem Kali gelöst, welche sie aufzulösen vermag. Es haben sich hierbei 6 Aeq. Chlor und 6 Aeq. Kali in 5 Aeq. Chlorkalium (KCl), und 1 Aeq. chlorsaures Kali ($KO . ClO_5$) zersetzt, also nach der Gleichung:

$$6\,Cl + 6\,KO = 5\,KCl + KO\,.\,ClO_5.$$

Durch Auflösen in kochendem Wasser reinigt man das chlorsaure Kali; während des Erkaltens der Flüssigkeit scheidet es sich grösstentheils wieder in Krystallen ab.

Um daraus Chlorsäure darzustellen, giesst man in eine Lösung von chlorsaurem Kali überschüssige Kieselfluorwasserstoff-

säure (214.), welche einen gallertartigen, unlöslichen Niederschlag von Kieselfluorkalium erzeugt; die Chlorsäure bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Würde man nur gerade die zur Fällung des Kalis erforderliche Menge von Kieselfluorwasserstoffsäure anwenden, so enthielte die Flüssigkeit nur Chlorsäure gelöst; es ist aber nicht möglich, diesen Punkt genau zu treffen, weil das Kieselfluorkalium eine durchsichtige Gallerte bildet, welche man in der Flüssigkeit kaum sehen kann, und man muss daher einen Ueberschuss von Säure zusetzen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält also ein Gemenge von Chlorsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, die man beide mit Baryt sättigt, so dass die Lösung eine schwach alkalische Reaction besitzt. Der Baryt bildet mit der Kieselfluorwasserstoffsäure ein unlösliches Salz, mit der Chlorsäure aber löslichen chlorsauren Baryt. Man filtrirt daher die Flüssigkeit nochmals, und erhält beim Verdampfen der Lösung Krystalle von chlorsaurem Baryt.

Hieraus kann man reine Chlorsäure bereiten, indem man die Krystalle in Wasser löst und allmälig verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zusetzt, so lange noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht. Man trennt den schwefelsauren Baryt durch ein Filter von der Flüssigkeit, und dampft diese unter der Glocke der Luftpumpe ein; man erhält hierdurch die Chlorsäure in Form einer syrupartigen Flüssigkeit.

Man kann die Lösung der Chlorsäure nicht in der Wärme concentriren, weil sie sich bei einer 40° übersteigenden Temperatur rasch zersetzt. Die Chlorsäure spaltet sich dabei in zwei Säuren, deren eine, sauerstoffhaltigere Ueberchlorsäure, $Cl O_7$, in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während eine andere, sauerstoffärmere, die chlorige Säure, $Cl O_3$, als gelbes Gas entweicht, oder sich je nach der Temperatur wieder weiter in Chlor und Sauerstoff zerlegt.

Ein blaues Lackmuspapier wird anfangs in einer Lösung von Chlorsäure geröthet, bald aber vollständig entfärbt, wie wenn man es in Chlorwasser getaucht hätte.

Giesst man einige Tropfen einer concentrirten Chlorsäurelösung auf Leinwand, oder ein Stück Papier, und trocknet dasselbe bei gelinder Wärme, so fangen die benetzt gewesenen Stellen Feuer und verbrennen unter Funkensprühen.

Eine Lösung von Chlorsäure entwickelt auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure viel Chlorgas; diese Zersetzung wird durch die Gleichung:

$$ClO_5 + 5\,HCl = 6\,Cl + 5\,HO$$

dargestellt.

Leicht oxydirbare Stoffe zersetzen die Chlorsäure, indem sie ihr Sauerstoff entziehen; schwefelige Säure z. B. geht mit Chlorsäure in Berührung in Schwefelsäure über, phosphorige Säure in Phosphorsäure.

Ueberchlorsäure: ClO_7.

174. Wir haben erwähnt, dass die Chlorsäure beim Kochen ihrer Lösungen in entweichende chlorige Säure und zurückbleibende Ueberchlorsäure zerfällt.

Giesst man Schwefelsäure auf chlorsaures Kali, so färbt sich die Flüssigkeit braungelb, und es entweicht Unterchlorsäure als ein gelbes Gas, während überchlorsaures und zweifach-schwefelsaures Kali gelöst bleiben. Man muss die Einwirkung durch gelindes Erwärmen in einer Schale auf dem Wasserbade unterstützen. Die Ausführung dieses Versuches verlangt grosse Vorsicht, denn die Unterchlorsäure ist ein äusserst heftig detonirendes Gas, so dass Explosionen nur schwierig sich vermeiden lassen. Wir kommen bei Gelegenheit der Unterchlorsäure darauf zurück. Das überchlorsaüre Kali lässt sich von dem gleichzeitig entstandenen zweifach-schwefelsauren Kali leicht trennen, weil es viel weniger löslich ist als letzteres Salz.

Leichter gewinnt man das überchlorsaure Kali auf andere Weise. Erhitzt man in einer Glasretorte chlorsaures Kali, um Sauerstoffgas zu bereiten, so schmilzt dasselbe zuerst und entwickelt während einer gewissen Zeit Sauerstoffgas. Wenn man die Temperatur nicht fortwährend erhöht, so wird die Masse immer dickflüssiger, später ganz teigartig, und hierbei hört die Entwickelung von Sauerstoff vollständig auf, wenn man nicht die Hitze verstärkt. Bei diesem Punkte enthält die Retorte ein Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium, die man leicht trennt, indem man die fein gepulverte Masse mit kaltem Wasser behandelt, worin das Chlorkalium sich vollständig löst, während das sehr schwer lösliche überchlorsaure Kali fast gänzlich zurückbleibt. Durch Kochen des Rückstandes mit Wasser löst man ihn auf, und beim Erkalten der Lösung krystallisirt der grösste Theil des überchlorsauren Kalis heraus. In den Laboratorien verwendet man zur Bereitung dieses Salzes gewöhnlich die Rückstände von der Darstellung des Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kali.

Um aus dem überchlorsauren Kali die Ueberchlorsäure abzuscheiden, verfährt man genau auf die bei der Darstellung der Chlorsäure beschriebene Weise. Da indessen die Ueberchlorsäure eine weit beständigere Verbindung als die Chlorsäure ist, so braucht man bei der Concentration derselben nicht so grosse Vorsicht anzuwenden, und kann die Lösung in der Wärme abdampfen. Man kann selbst die concentrirte Lösung in einer Glasretorte destilliren, wobei zu Anfang eine mehr wässerige Säure übergeht, bis die Temperatur in der Retorte auf 200° gestiegen ist, worauf eine Säure von 1,65 specif. Gewicht destillirt. Diese Säure stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche Lackmuspapier stark röthet, ohne es später zu bleichen; sie ist nicht nur in der Wärme bedeutend beständiger als die Chlorsäure, sondern auch in Berührung mit oxydirbaren Substanzen; so wirkt sie z. B. in der Kälte nicht auf schwefelige Säure ein. Die Ueberchlorsäure kann mit Chlorwasserstoffsäure gekocht werden, ohne das eine gelbe Färbung oder Entwickelung von Chlor stattfindet. Eben so wenig verändert sich die Ueberchlorsäure in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Gemengt mit der 4- bis 5fachen Menge von Schwefelsäurehydrat entzieht diese der Ueberchlorsäure einen Theil des Wassers, und bei der Destillation erhält man die Ueberchlorsäure in farblosen Krystallnadeln.

Unterchlorige Säure: ClO.

175. Leitet man einen Strom von Chlorgas in der Kälte in eine verdünnte Kalilösung, so wird nicht, wie bei concentrirten Lösungen und in der Wärme, chlorsaures Kali gebildet, sondern man erhält eine Flüssigkeit, welche im höchsten Grade die Eigenschaft besitzt, organische Farbstoffe zu zerstören, und welche ein Gemenge von Chlorkalium und unterchlorigsaurem Kali gelöst enthält. Es zersetzen sich hierbei 2 Aeq. Chlor mit 2 Aeq. Kali nach folgender Gleichung:

$$2\,KO + 2\,Cl = KO\,.\,ClO + KCl.$$

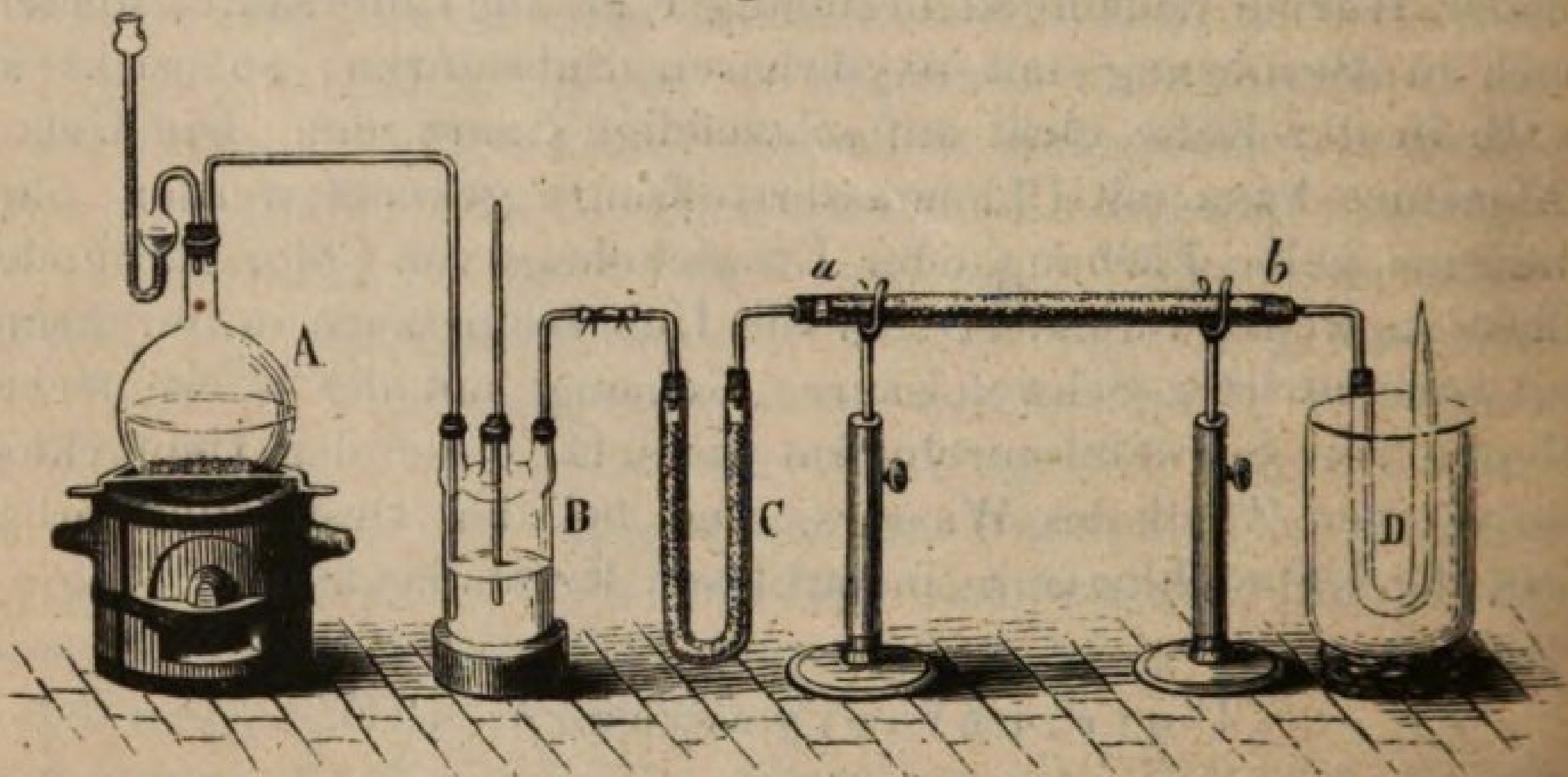
Nimmt man Kalkmilch statt Kali, so erhält man entsprechend unterchlorigsauren Kalk. Diese Producte sind von grosser Wichtigkeit für die Technik, da sie zum Bleichen von Geweben eine häufige Anwendung finden. Man nennt sie häufig Bleichsalze, und die Lösung derselben Bleichflüssigkeit.

Eine Lösung von unterchloriger Säure in Wasser erhält man auf folgende Weise: Man bringt feinzertheiltes, in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in eine grosse, mit Chlorgas gefüllte Fla-

sche, die man verschliesst und umschüttelt. Ein Theil des Chlors wird von dem Quecksilberoxyd rasch, unter Bildung von Chlorquecksilber, welches mit dem übrigen Quecksilberoxyd eine unlösliche Verbindung eingeht, aufgenommen, und der freiwerdende Sauerstoff vereinigt sich mit einem anderen Theil des Chlors zu unterchloriger Säure, die in dem Wasser gelöst bleibt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält daher nur unterchlorige Säure.

Man kann aber die unterchlorige Säure auch frei von Wasser darstellen, wenn man durch eine mit Quecksilberoxyd gefüllte Glasröhre *ab* (Fig. 90) langsam einen Strom von trocknem Chlorgas leitet, und dabei jede Temperaturerhöhung durch

Fig. 90.



Umgeben der Röhre *ab* mit Eis oder kaltem Wasser vermeidet. Auch hierbei entsteht Chlorquecksilber und es entweicht ein orangegelb gefärbtes Gas, welches man in einer, mit einer Kältemischung umgebenen Röhre *D* zu einer Flüssigkeit verdichten kann. Es ist wichtig, dass die Temperatur während der Zersetzung sich nicht erhöht, da sonst die unterchlorige Säure sich vollständig zersetzen würde.

Man wendet hierbei am besten Quecksilberoxyd an, welches durch Zersetzung mit überschüssigem Kali aus salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Einfach-Chlorquecksilber dargestellt und durch Auswaschen und Erhitzen auf etwa 300° gereinigt wurde.

Die unterchlorige Säure stellt eine tief rothe Flüssigkeit dar, welche bei — 20° unter Entbindung eines orangerothen Dampfes siedet. Wasser löst wenigstens sein 200faches Volum der gasförmigen unterchlorigen Säure auf, und färbt sich damit gelb. Der Dampf der unterchlorigen Säure zersetzt sich bei wenig erhöhter Temperatur mit Detonation.

In verdünnter wässeriger Lösung ist die unterchlorige Säure weniger leicht zersetzbar, so dass man sie selbst destilliren kann. Leitet man Chlor in Wasser, worin kohlensaurer Kalk (Kreide) suspendirt ist, so entsteht Chlorcalcium, Kohlensäure und freie unterchlorige Säure, welche letztere bei der Destillation nebst Wasserdämpfen übergeht und durch Abkühlen verdichtet werden kann.

Die in Wasser gelöste unterchlorige Säure wirkt heftig oxydirend: sie fällt aus den Lösungen von Chlorblei und Einfach-Chlormangan, Bleihyperoxyd und Manganoxyd. Chlorwasser erhält diese Wirkung erst durch den Einfluss der Sonnenstrahlen.

Giesst man Chlorwasserstoffsäure in eine concentrirte Lösung von unterchloriger Säure, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Chlor. Wenn die vermischten Flüssigkeiten vorher stark abgekühlt waren, so entweicht das Chlor nicht gasförmig, sondern es verbindet sich mit dem Wasser zu Chlorhydrat, wodurch die ganze Flüssigkeit plötzlich fest wird:

$$ClO + HCl = 2\,Cl + HO.$$

Chlorige Säure: ClO_3.

176. Chlorsaures Kali löst sich in Salpetersäure ohne Färbung auf, wenn die Temperatur 50—60° nicht übersteigt; bringt man zu dieser Lösung salpeterige Säure, oder leitet man Stickstoffoxyd hinein, so tritt sogleich eine Zersetzung ein, und es entweicht chlorige Säure als ein gelbgefärbtes Gas. Am leichtesten stellt man diese Säure durch Erhitzen einer Mischung von chlorsaurem Kali, Salpetersäure und arseniger Säure dar. Die arsenige Säure verwandelt die Salpetersäure unter diesen Umständen in salpeterige Säure, welche ihrerseits der Chlorsäure Sauerstoff entzieht und sie in chlorige Säure überführt. Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt: Man nimmt 3 Thle. arsenige Säure, und 4 Thl. chlorsaures Kali, mischt sie zusammen und macht durch Zusatz von Wasser einen Brei daraus, dem man 12 Thle. gewöhnlicher Salpetersäure und 4 Thle. Wasser zusetzt; hiermit füllt man einen Kolben bis zum Hals an und erwärmt denselben im Wasserbade gelinde.

Die chlorige Säure ist ein gelbes Gas, welches in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht flüssig wird; Wasser

löst davon sein 5- oder 6faches Volum unter goldgelber Färbung auf.

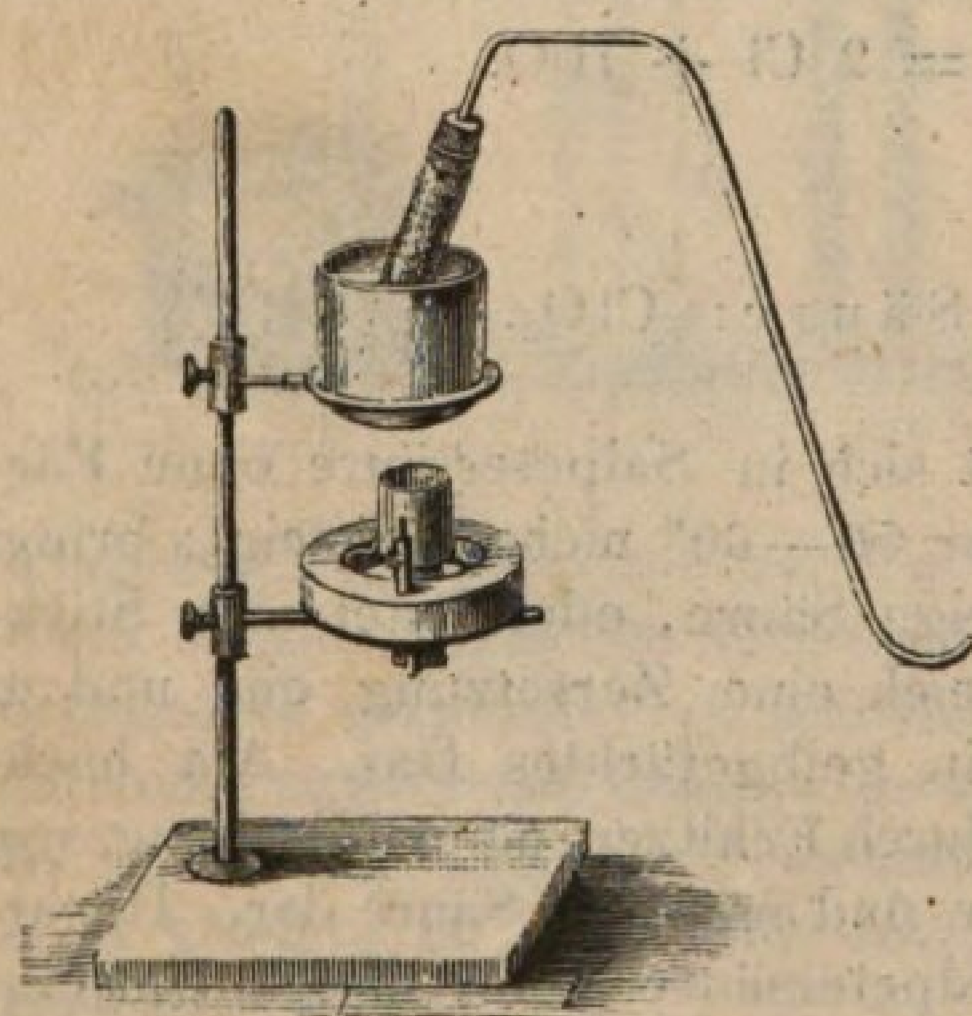
Das Gas explodirt schwach beim Erhitzen auf 60°, oder in Berührung mit Schwefel, Phosphor und anderen leicht oxydirbaren Stoffen.

Unterchlorsäure: ClO_4.

177. Diese Verbindung erhält man durch Behandlung von chlorsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure; man muss indessen hierbei sehr vorsichtig sein, weil die Unterchlorsäure mit äusserster Heftigkeit, so dass der ganze Apparat in Stücke zerschmettert wird, explodirt.

Vorzugsweise verwendet man hierzu geschmolzenes chlorsaures Kali, zerstösst dasselbe gröblich, und bringt es in eine am einen Ende zusammengeschmolzene Röhre (Fig. 91); in dieselbe Röhre giesst man concentrirte Schwefelsäure, und verschliesst das offene Ende derselben durch ein Gasleitungsrohr, welches man bis auf den Boden einer gut ausgetrockneten, kleinen Flasche gehen lässt. Die Röhre wird im Wasserbade langsam und vorsichtig erhitzt. Es ist hierbei wesentlich, die Mischung in der Röhre über das Niveau des Wassers herausreichen zu lassen, weil sonst das Gas explodiren könnte. Es entwickelt sich ein gelbes Gas, welches man weder über Quecksilber, weil dieses sogleich davon angegriffen wird, noch über Wasser aufsammeln kann, da es in letzterem ziemlich leicht löslich ist. Erkältet man die trockne Flasche, in welche das Gas geleitet wird, durch eine Kältemischung, so verdichtet sich darin eine rothe Flüssigkeit, welche bei + 20° siedet. Die Unterchlorsäure explodirt auch in flüssigem Zustande mit grosser Heftigkeit. Wasser löst sein 20faches Volum des Gases auf.

Fig. 91.



Die Zersetzung der Unterchlorsäure unter Explosion, sobald sie mit Phosphor oder ähnlichen leicht brennbaren Stoffen in

Berührung kommt, lässt sich auf folgende Weise ohne Gefahr zeigen. Auf den Boden eines tiefen Glases bringt man etwas chlorsaures Kali, ein Stückchen Phosphor, und übergiesst es mit Wasser. Lässt man mittelst einer Trichterröhre oder Pipette (Fig. 92) einen dünnen Strahl von concentrirter Schwefelsäure auf das chlorsaure Kali fliessen, so zerfällt die sich gasförmig entwickelnde Unterchlorsäure, sobald sie mit dem Phosphor in Berührung kommt, so dass dieser unter Wasser mit glänzendem Licht verbrennt.

Fig. 92.



Verbindungen des Broms mit Sauerstoff.

178. Das Brom verbindet sich wahrscheinlich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff, man kennt aber genauer nur eine einzige Oxydationsstufe, die Bromsäure BrO_5, welche der Chlorsäure ClO_5 entspricht.

Bromsäure: BrO_5.

179. Man stellt die Bromsäure aus dem bromsauren Kali dar.

Zur Bereitung des bromsauren Kalis giesst man Brom tropfenweise in eine concentrirte Kalilösung, bis die zuletzt zugesetzte Portion sich nicht mehr löst. Nachdem man die Lösung einige Zeit gekocht hat, scheiden sich beim Erkalten kleine Krystalle von bromsaurem Kali aus. Aus dem so gewonnenen bromsauren Kali stellt man die Bromsäure genau auf dieselbe Weise dar, wie die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali.

Die verdünnte Lösung von Bromsäure kann bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz verdampft werden, versucht man aber sie noch weiter zu concentriren, so zersetzt sich die Säure.

Verbindungen des Jods mit Sauerstoff.

180. Man kennt drei Verbindungen des Jods mit Sauerstoff:

1. die Unterjodsäure JO_4,
2. die Jodsäure JO_5,
3. die Ueberjodsäure JO_7.

Wir werden nur die zwei letzten beschreiben.

Jodsäure: JO_5.

181. Die Jodsäure erhält man durch Erhitzen von Jod mit möglichst concentrirter Salpetersäure. Wenn hierbei alles Jod verschwunden ist, lässt man die Flüssigkeit erkalten; der grösste Theil der Jodsäure scheidet sich dann in Krystallen aus.

Auch aus jodsaurem Kali kann man Jodsäure darstellen. Um jenes zu bereiten, setzt man Jod so lange zu einer kochenden Kalilösung, als es sich noch darin auflöst; beim Erkalten krystallisirt das jodsaure Kali aus, und das gleichzeitig entstandene Jodkalium bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Die Zersetzung entspricht der bei der Darstellung des chlorsauren Kalis beschriebenen. Die Krystalle von jodsaurem Kali löst man wieder in warmem Wasser auf, und giesst eine concentrirte und kochende Lösung von Chlorbarium hinzu, wodurch ein Niederschlag von jodsaurem Baryt entsteht, den man abwäscht und hierauf mit Schwefelsäure in der Wärme zersetzt. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Verdampfen rhombische Krystalle von Jodsäure ab.

Die krystallisirte Jodsäure ist frei von Wasser. Erhitzt man die Krystalle, so schmelzen sie und zersetzen sich dabei in Jod und Sauerstoff.

Schwefelige Säure oder Schwefelwasserstoff scheiden aus der Jodsäure Jod ab, das zugesetzten Stärkekleister blau färbt.

Ueberjodsäure: JO_7.

182. Leitet man einen Strom von Chlorgas durch eine kochende, mit kohlensaurem Natron versetzte Lösung von jodsaurem Natron und lässt hierauf die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich überjodsaures Natron in seideglänzenden Schüppchen ab.

Durch Auflösen dieses überjodsauren Salzes und Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd schlägt sich sehr schwerlösliches überjodsaures Silberoxyd nieder. Man löst dasselbe in kochender Salpetersäure auf, worauf es sich beim Erkalten von Neuem abscheidet.

Bei der Behandlung mit Wasser zersetzt sich das überjodsaure Silberoxyd in unlösliches basisch überjodsaures Silberoxyd und freie Ueberjodsäure, welche letztere im Wasser sich löst und durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Die Krystalle ($JO_7 + 5 HO$) schmelzen bei 130°; in höherer Temperatur verlieren sie zuerst ihr Krystallwasser und zersetzen sich hierauf. Anfangs verwandeln sie sich unter Entwickelung von Sauerstoff in Jodsäure, und diese zerfällt später selbst in Jod und Sauerstoff. Schwefelige Säure macht aus Ueberjodsäure kein Jod frei, wohl aber geschieht dies durch Schwefelwasserstoff.

Verbindung des Bors mit Sauerstoff.

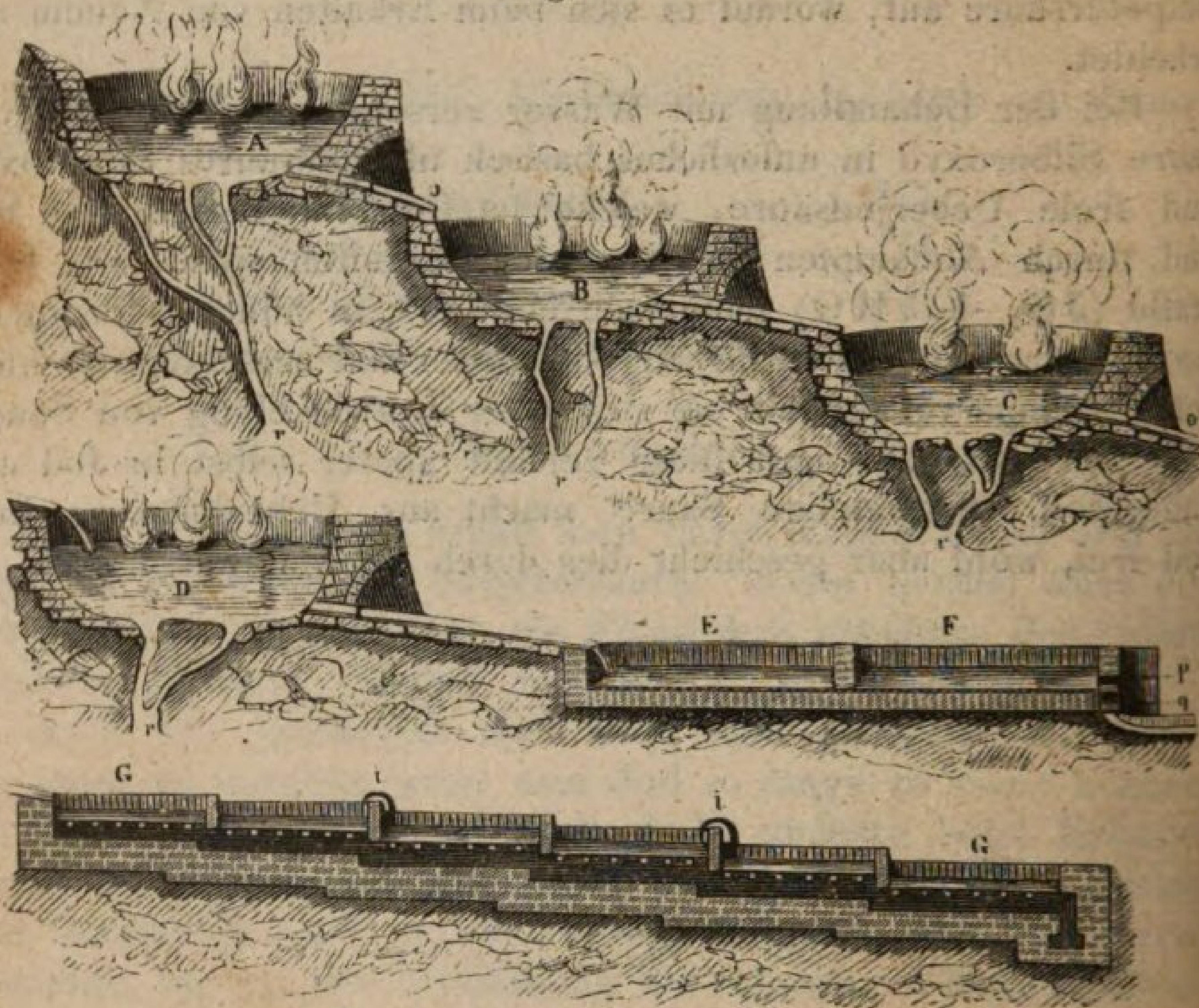
183. Man kennt nur eine Verbindung des Bors mit Sauerstoff, die Borsäure. Diese Säure findet sich in der Natur sowohl in freiem Zustande (als Sassolin), als auch mit Natron verbunden in einem unter dem Namen Borax bekannten Salz. In geringen Spuren ist die Borsäure sehr verbreitet, da man sie im Meerwasser und vielen Quellen gefunden hat.

In gewissen Gegenden von Toscana, die Maremmen genannt, entweichen aus Spalten in der Erde fortwährend Gas- und Dampfströme, welche man Suffionen nennt. Diese enthalten kleine Mengen von Borsäure, welche sich in den um die Mündung der Gasströme sich bildenden Ansammlungen von Wasser (Lagunen) concentrirt. Durch Verdampfen des Wassers erhält man daraus rohe Borsäure, welche man durch abermalige Krystallisation reinigt.

Die Fig. 93 a. f. S. giebt ein Bild von den Anlagen zur Gewinnung der Borsäure in Toscana. Die aus der Erde strömenden Dämpfe verdichtet man in gemauerten Kesseln durch hinzugeleitetes kaltes Wasser. Hat das Wasser eine gewisse Menge von Däm-

pfen in *A* aufgenommen, so bringt man dasselbe in ein folgendes Bassin *B*, später nach *C* und *D*, während *A* wieder frisches

Fig. 93.



Wasser erhält. Nachdem sich die borsäurehaltige Lauge in den Reservoirs *E*, *F* geklärt hat, leitet man sie in die Pfannen *G*, *G*, woselbst sie durch Dampfstrahlen erhitzt allmälig concentrirt wird. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich Borsäure in farblosen Krystallen aus, gemengt mit vielen anderen Salzen, die man durch wiederholte Krystallisation trennt.

Häufig stellt man Borsäure in den Laboratorien, aus dem im Handel sehr rein vorkommenden Borax dar. Man löst in dieser Absicht 1 Thl. Borax in $2\frac{1}{2}$ Thln. kochendem Wasser auf und setzt Chlorwasserstoffsäure zu, bis die Flüssigkeit Lackmuspapier stark röthet. Beim Erkalten krystallisirt die Borsäure in dünnen Blättchen, die man gut abtropfen lässt und mit etwas Wasser abwäscht. Will man sie ganz rein haben, so muss man sie nochmals in kochendem Wasser auflösen und daraus krystallisiren lassen.

Die Borsäure krystallisirt in farblosen Blättchen, welche 43,6 Proc. Krystallwasser enthalten, und hat daher die Formel $BoO_3 + 3HO$. Beim Erwärmen schmelzen die Krystalle zu-

erst in dem in ihnen enthaltenen Wasser; dieses entweicht hierauf, und wenn man die wieder fest gewordene Masse bis zum Rothglühen erhitzt, so schmilzt sie aufs Neue zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glas erstarrt. Zwischen dem vollkommen flüssigen und dem ganz festen Zustand ist die Borsäure weich und halbflüssig; wie alle Substanzen, welche dieses Verhalten zeigen, lässt sie sich durch Schmelzen nicht krystallisirt erhalten. Die Durchsichtigkeit der geschmolzen gewesenen Borsäure hält aber nicht fortwährend an, und selbst die in zusammengeschmolzenen Glasröhren aufbewahrte Borsäure wird nach einiger Zeit undurchsichtig. Ihre Theilchen streben, nach den bei der gewöhnlichen Temperatur auf sie einwirkenden Krystallisationsgesetzen sich zu ordnen, so dass eine Menge feiner Spalten entsteht, welche die Durchsichtigkeit bald zerstören. Die geschmolzene Borsäure bekleidet sich an der Luft bald mit einem weissen Pulver, indem sie Wasser aus der Luft anzieht und sich in Borsäurehydrat verwandelt.

100 Theile Wasser lösen bei einer Temperatur von 10° 2 Theile krystallisirte Borsäure auf, bei 100° aber 8 Theile. Eine kochend gesättigte Borsäurelösung scheidet daher, wenn sie auf die gewöhnliche Temperatur erkaltet, $^3/_4$ von der aufgenommenen Säure ab.

Die Lösung der Borsäure hat einen schwach sauren Geschmack; sie färbt Curcumapapier braun und röthet zugleich Lackmus, aber nach der Art der schwachen Säuren färbt sie dasselbe weinroth; die Borsäure vertreibt indessen Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur aus ihren Verbindungen. In der Hitze werden aber die stärksten Säuren von der Borsäure ausgetrieben, weil sie sehr wenig flüchtig ist und bei der Weissglühhitze unserer Oefen noch nicht siedet. Bei dieser Temperatur besitzt indessen ihr Dampf ziemliche Spannung, so dass sie sich dabei allmälig vollständig verflüchtigt. Bei der Rothglühhitze wird die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen von der Borsäure vertrieben.

Verbindung des Kiesels mit Sauerstoff.

Kieselsäure: SiO_3.

184. Man kennt nur eine Verbindung des Kiesels mit Sauerstoff, die Kieselsäure. Diese Säure, welche man auch Kieselerde nennt, gehört zu den auf der Erdoberfläche verbreitetsten Stoffen. In freiem Zustande bildet sie den Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, die Sandsteine u. s. w. In Verbindung mit Thonerde, Kali oder Natron, Kalk und Eisenoxyd bildet sie eine grosse Anzahl von sehr verbreiteten Mineralien, denn diese finden sich im Granit, dem Schiefer u. s. w. Mit einem Worte, alle Felsarten, in welchen der Kalk nicht den Hauptbestandtheil ausmacht, enthalten wesentlich Kieselsäure.

Der farblose und durchsichtige Bergkrystall stellt vollkommen reine und hexagonal krystallisirte Kieselsäure dar; es ist eine sehr harte Substanz, welche Glas ritzt, von 2,6 specif. Gewicht. In den höchsten, durch unsere Oefen zu erreichenden Temperaturen schmilzt der Bergkrystall nicht; in der Flamme des Knallgasgebläses schmilzt er aber zu einer glasartigen Kugel.

Der Bergkrystall kann bei gewöhnlicher Temperatur mit allen unseren Reagentien in Berührung gebracht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, doch muss man hiervon die Fluorwasserstoffsäure ausnehmen, welche ihn, wie wir sogleich sehen werden, lebhaft angreift. Auch das ätzende Kali greift ihn an, aber nur bei hoher Temperatur.

Man kann die Kieselsäure auch in amorphem Zustande darstellen, und sie zeigt alsdann charakteristischere Eigenschaften. Zu diesem Zwecke schmilzt man 1 Thl. feingepulverten Quarz mit 4 Thln. kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel zusammen, wobei ein Theil der Kohlensäure unter Bildung von kieselsaurem Kali ausgetrieben wird. Bei der Behandlung mit Wasser löst sich die Masse, wenn sie hinreichend lange erhitzt worden war, vollständig auf. Verdünnt man die Lösung mit sehr viel Wasser, und setzt hierauf Chlorwasserstoffsäure bis zur stark sauren Reaction zu, so wird die Kieselsäure aus ihrer Verbindung mit Kali ausgetrieben, aber sie bleibt in der Flüssigkeit in Gestalt einer durchsichtigen Gallerte suspendirt, und kann dann selbst durch Filtration nicht abgeschieden werden. Man muss die mit Säure übersättigte Flüssigkeit zur Trockne ver-

dampfen, und den Rückstand wieder mit kochendem Wasser behandeln. Die Kieselsäure scheidet sich alsdann als eine dicke gallertartige Masse ab, welche von dem Filter vollständig zurückgehalten wird. Nach dem Austrocknen bildet sie ein weisses, mehlartiges, sehr lockeres Pulver, welches nach dem Glühen sehr hart ist.

Die amorphe Kieselsäure wird von wässerigen Lösungen von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali beim Kochen in reichlicher Menge gelöst. Einige Mineralien, wie Opal, Hydrophan (welche stets Wasser enthalten), bestehen wesentlich aus amorpher, wasserhaltiger Kieselsäure, andere, wie Chalcedon, Feuerstein, enthalten neben krystallinischer Kieselsäure auch amorphe Kieselsäure. Im Achat finden sich die beiden Modificationen der Kieselsäure in wechselnden Schichten abgelagert.

Die Kieselsäure scheidet sich zuweilen als durchsichtige, dicke Gallerte bei der freiwillig und langsam stattfindenden Zersetzung gewisser Verbindungen, in welchen sie enthalten ist, aus. Der Kieselsäureäther z. B. verliert in schlecht verschlossenen Gefässen allmälig seinen Aether, und die Kieselsäure hinterbleibt als vollkommen durchsichtige Gallerte, welche mit der Zeit, ohne an Durchsichtigkeit zu verlieren, eine grosse Härte erhält.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

185. Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen; wir werden folgende drei wichtigste Verbindungen beschreiben:

1. die Kohlensäure CO_2,
2. das Kohlenoxyd CO,
3. die Oxalsäure C_2O_3.

Die beiden ersten Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die dritte wurde noch nicht für sich, sondern nur in Verbindung mit Wasser oder mit Basen dargestellt.

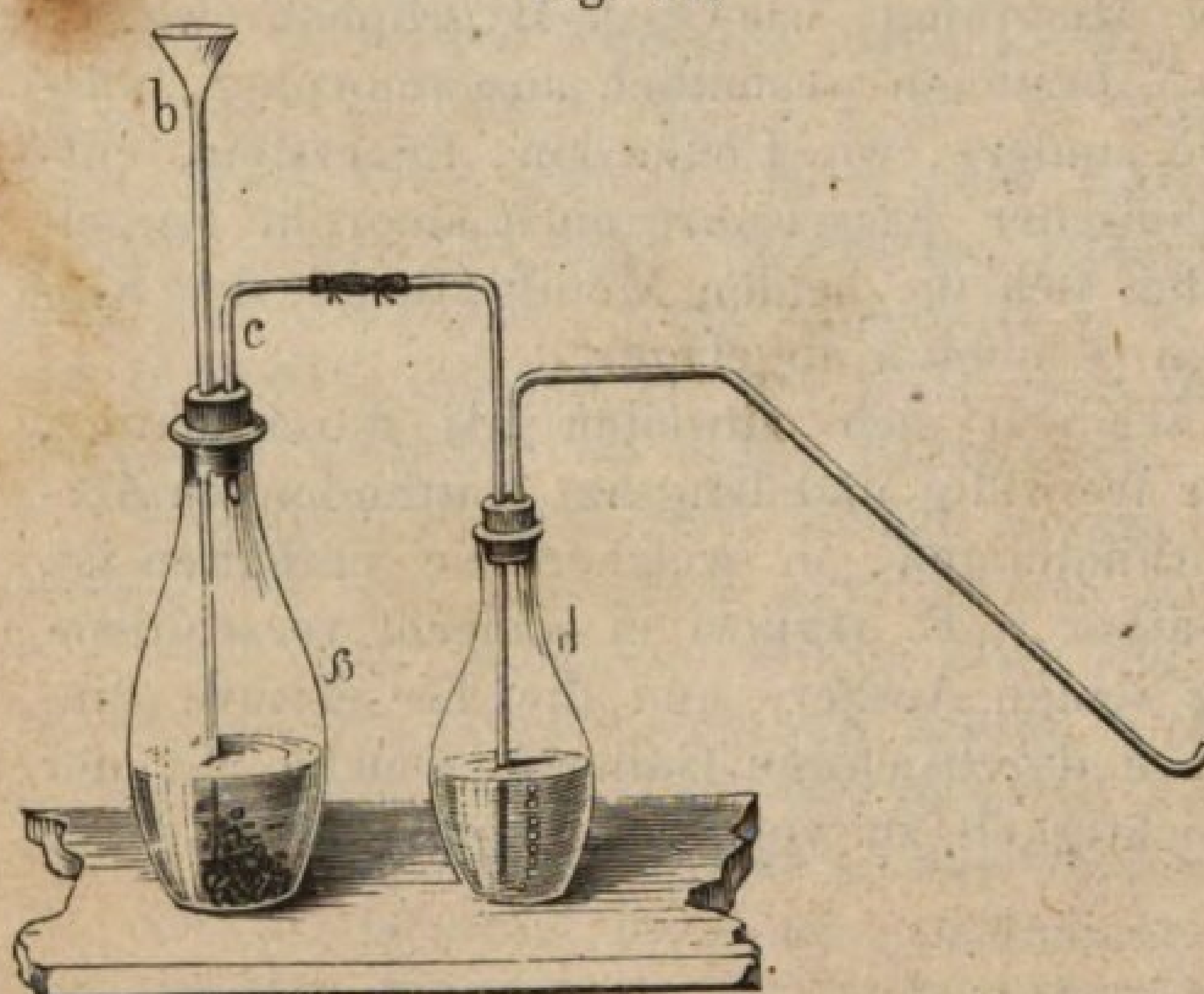
Kohlensäure: CO_2.

186. Wenn der Kohlenstoff frei an der Luft oder im Sauerstoffgas verbrennt, so verwandelt er sich in Kohlensäure. Am

einfachsten und in beliebig grosser Menge erhält man die Kohlensäure durch Behandlung des in der Natur sehr verbreiteten kohlensauren Kalks mit einer starken Säure. Der gewöhnliche Kalkstein, die Kreide, der Marmor, die Muschelschalen bestehen wesentlich aus kohlensaurem Kalk. Der weisse (carrarische) Marmor ist sehr reiner kohlensaurer Kalk.

Zur Darstellung von Kohlensäure bringt man Stücke von Kalkstein oder Marmor mit wenig Wasser in eine Entwickelungsflasche (Fig. 94), schüttelt etwas, um die an dem Kalksteine haftenden Luftblasen zu entfernen, und giesst durch den Trichter Chlorwasserstoffsäure ein. Sobald diese Säure mit dem Kalksteine in Berührung kommt, entsteht ein durch das Entweichen der Kohlensäure bewirktes lebhaftes Aufbrausen. Die Zersetzung wird durch die Gleichung:

Fig. 94.



$$CaO\ .\ CO_2 + HCl = CaCl + CO_2 + HO$$

dargestellt.

Die gasförmig entweichende Kohlensäure kann man über Wasser oder über Quecksilber auffangen, das Chlorcalcium bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Will man die Kohlensäure rein haben, so muss man eine ansehnliche Menge des Gases verloren gehen lassen, bevor man es auffängt, weil die in dem Apparat und zwischen den Kalkstücken enthaltene Luft zuerst von der Kohlensäure verdrängt sein muss. Man muss das Gas ferner durch Wasser in der Waschflasche *d* von mitgerissener Chlorwasserstoffsäure befreien. Das Kohlensäuregas ist rein, sobald es von Kalilauge vollständig verschluckt wird. Man giesst die Chlorwasserstoffsäure in kleinen Portionen durch den Trichter zu, sobald das von der vorhergehenden Portion verursachte Brausen nachlässt.

Man kann die Chlorwasserstoffsäure auch durch Schwefel-

säure ersetzen, in welchem Falle die Zersetzung nach folgender Formel stattfindet:

$$CaO \,.\, CO_2 + SO_3 = CaO \,.\, SO_3 + CO_2.$$

Es entsteht also in diesem Falle neben Kohlensäure schwefelsaurer Kalk. Der schwefelsaure Kalk ist in Wasser nur wenig löslich, und der grösste Theil desselben setzt sich daher in krystallinischen, kleinen Blättchen ab, welche bald die Berührung der Schwefelsäure mit den Kalksteinstücken hindern, so dass die Zersetzung nur schwierig stattfindet. Bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure tritt dieser Uebelstand nicht ein, weil das Chlorcalcium in Wasser äusserst leicht löslich ist, und die Kalksteinstücke daher immer der Einwirkung der Säure frei ausgesetzt sind.

187. Die Kohlensäure ist ein farbloses, fast geruchloses Gas; sie schmeckt schwach säuerlich. Sie ist schwerer als die Luft; bei 0° und 0,760 Meter Druck ist ihre Dichtigkeit 1,529. Ein Liter dieses Gases wiegt unter denselben Umständen 1,967 Gramme.

Das Kohlensäuregas verdichtet sich bei einer Temperatur von 0° unter einem Druck von 36 Atmosphären zu einer Flüssigkeit. Bei — 10° braucht man hierzu nur 27 Atmosphären, und bei einer Temperatur von — 30°, welche man leicht mittelst einer Mischung von krystallisirtem Chlorcalcium und Eis hervorbringen kann, geschieht das Flüssigwerden schon bei 18 Atmosphären Druck. Ist die Temperatur höher als die des schmelzenden Eises, so muss man einen stärkeren Druck anwenden; so wird bei + 30° die Kohlensäure erst unter einem Druck von 73 Atmosphären flüssig.

Die Kohlensäure stellt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit dar; ihr grosses Ausdehnungsvermögen ist auffallend, denn ihr Ausdehnungscoëfficient, welcher übrigens bedeutend mit der Temperatur wechselt, ist grösser als der der Luft, und letzterer übertrifft die Ausdehnungscoëfficienten aller Flüssigkeiten, welche wir bei gewöhnlicher Temperatur untersuchen können.

Das specif. Gewicht der flüssigen Kohlensäure, bezogen auf das des Wassers bei 0°, ist 0,98 bei — 8°, und 0,72 bei + 27°.

Die flüssige Kohlensäure wird bei — 70° fest, und verwandelt sich hierbei in eine glasartige, vollkommen durchsichtige Masse.

Die Kohlensäure ist in ansehnlicher Menge in Wasser löslich. Bei 4° nimmt 1 Vol. Wasser 1,5 Vol., bei 15° aber nur 1 Vol. Kohlensäure auf. Diese Löslichkeit ist indessen nicht so

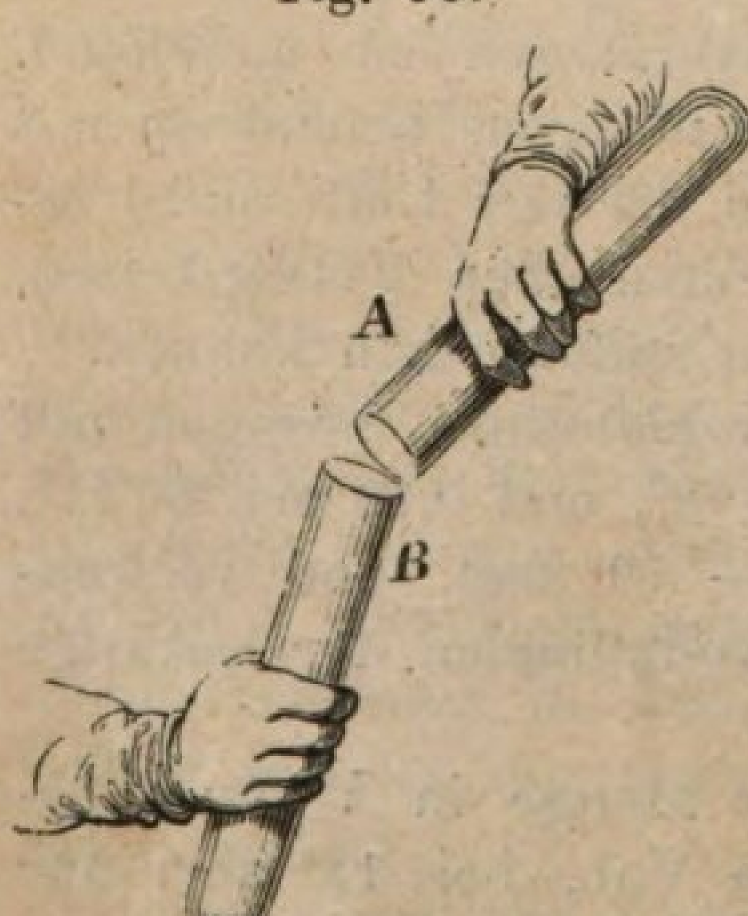
gross, als dass man das Gas für die gewöhnlichen Versuche nicht über Wasser auffangen dürfte; bei genauen Versuchen muss man es aber über Quecksilber sammeln.

Die von dem Wasser aufgenommene Menge von Kohlensäure vermehrt sich bei derselben Temperatur mit dem Druck, welchem das Gas unterworfen ist. Man hat gefunden, dass das nämliche Wasservolum dasselbe Volum von Kohlensäuregas auflöst, wie gross auch die Dichtigkeit dieses Gases sein mag, oder in anderen Worten, wie gross auch der Druck, welchem das Gas unterworfen ist, sein mag. 1 Liter Wasser nimmt also bei 15° immer nahezu 1 Liter Kohlensäuregas unter dem Druck von 1, 2, 3 ... 10 Atmosphären auf; da aber die Dichtigkeiten des Gases in diesem Falle wie 1 : 2 : 3 . . . : 10 sich verhalten, so stehen die Gewichte der aufgelösten Kohlensäure in dem nämlichen Verhältniss von 1 : 2 : 3 . . . : 10.

Die Auflösung der Kohlensäure färbt blaues Lackmuspapier nach Art der schwachen Säuren weinroth; diese Röthung verschwindet beim Trocknen des Papieres an der Luft wieder.

In Kohlensäure verlöschen brennende Körper; taucht man ein brennendes Hölzchen in dieses Gas, so löscht es augenblicklich aus. Auch das Athmen kann nicht von der Kohlensäure unterhalten werden; ein Thier, welches man in dieses Gas bringt, stirbt schnell durch Erstickung. Uebrigens äussert diese Säure keine nachtheilige Wirkung auf die Organe, und sie kann in beträchtlicher Menge in der Luft vorhanden sein, ohne dass Thiere davon bedeutend belästigt werden, wenn sich nur ausserdem auch die zur Unterhaltung des Athmungsprocesses nothwendige Menge von Sauerstoff vorfindet.

Fig. 95.



Da dieses Gas weit schwerer als die Luft ist, so kann man dasselbe aus einem Gefäss mitten durch die Luft in ein anderes giessen, vorausgesetzt, dass die äussere Luft sich nicht in Bewegung befindet. Man zeigt dies gewöhnlich auf diese Weise, dass man zwei möglichst gleich grosse Glasglocken *A* und *B* (Fig. 95) nimmt, die Glocke *A* über Wasser mit Kohlensäure füllt, die Oeffnung der Glocke unter dem Wasser mit der Hand verschliesst und sie in die Höhe hebt. Ein Gehülfe hält die mit Luft gefüllte Glocke *B*, und

man giesst, auf die in der Abbildung dargestellte Weise, die Kohlensäure aus dem Gefäss *A* hinein. Dass die Umfüllung stattgefunden hat, erkennt man leicht daran, dass ein brennendes Hölzchen in *A* fortbrennt, in *B* aber erlischt.

188. Die Kohlensäure entsteht noch unter vielen Umständen. Sie ist ein constantes Product unserer Oefen und entwickelt sich in grosser Menge bei der Respiration der Thiere; alle organischen Stoffe, in feuchter Luft sich selbst überlassen, werden unter Bildung von Kohlensäure durch den Fäulnissprocess zerstört. Endlich lassen die thätigen Vulkane fortwährend Ströme von Kohlensäure in die Luft austreten. An vielen Orten, an welchen keine feurige Eruption stattfindet, welche aber in früheren Zeiten von vulkanischen Erschütterungen zu leiden hatten, entwickelt sich aus Spalten Kohlensäure. Die an solchen Orten der Erde entströmenden Quellen enthalten Kohlensäure gelöst und ihr Wasser braust, wenn es an die Oberfläche der Erde kommt. Man nennt diese Wasser Säuerlinge, Sauerwasser.

Man stellt jetzt künstliche Säuerlinge dar, indem man gewöhnliches Wasser unter starkem Druck mit Kohlensäure sättigt und dasselbe unmittelbar in die Flaschen oder Krüge treten lässt, die man rasch verstopft, damit das Kohlensäuregas nicht entweichen kann. Solchem Wasser fehlen dann nur die Mineralbestandtheile, welche die Säuerlinge immer gelöst enthalten.

In neuerer Zeit findet man die Apparate (Fig. 96 a. f. S.) sehr verbreitet, in denen man moussirende Getränke sich leicht selbst bereitet. Der aus Steinzeug verfertigte Krug (Fig. 97 a. f. S.) ist durch eine Scheidewand *A* in zwei ungleiche Theile getrennt; der obere enthält die mit Kohlensäure zu sättigende Flüssigkeit, in dem unteren Raum *B* entwickelt man die Kohlensäure aus einem Gemenge von Weinsäure und doppelt-kohlensaurem Natron. Die Scheidewand *A* ist mit feinen Löchern (Haarröhrchen) durchbohrt, durch welche die Kohlensäure in den oberen Raum dringt, wo sie von der Flüssigkeit absorbirt wird.

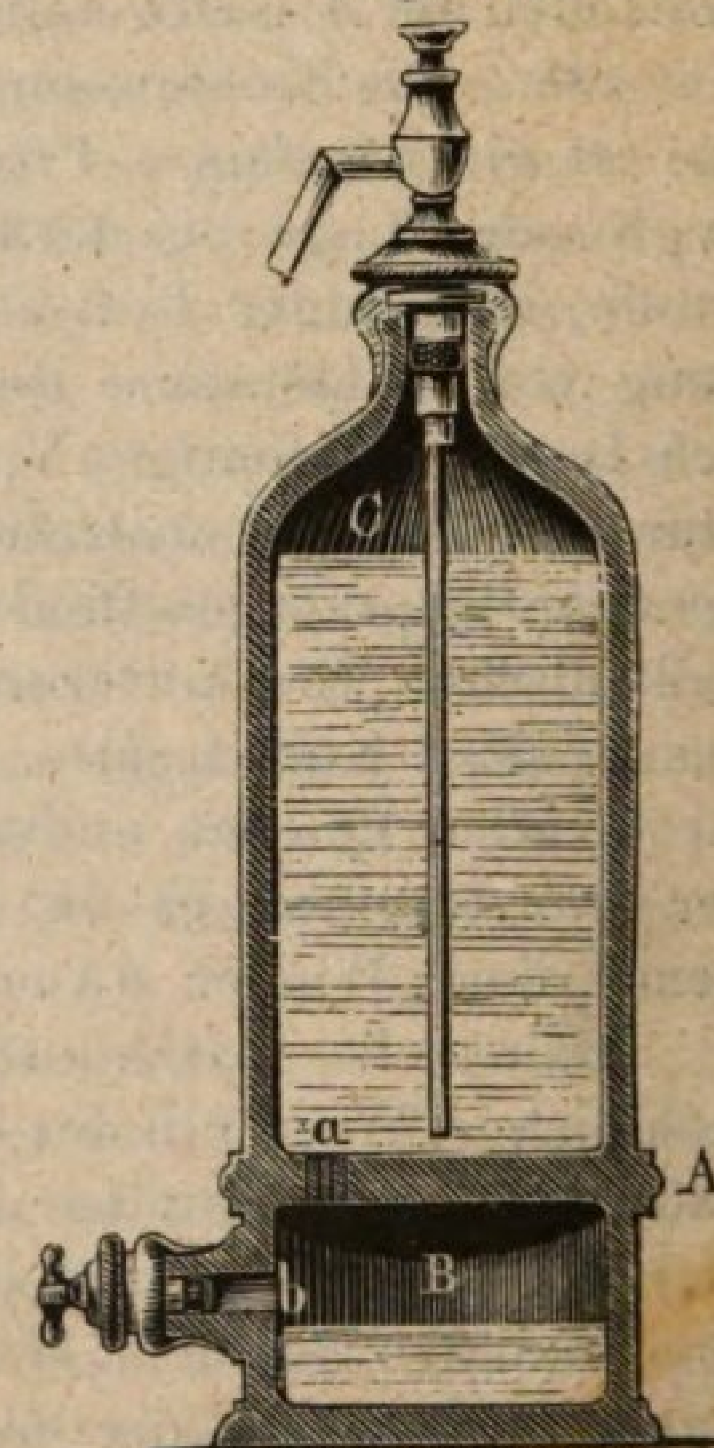
Wendet man für je 1000 Cubik-Centimeter Flüssigkeit (2 Pfund Wasser), die der obere Raum *C* fasst, 14 Grm. Weinsäure und 16 Grm. doppelt-kohlensaures Natron an, so beträgt das Volum der entwickelten Kohlensäure etwa das 4fache von dem der Flüssigkeit, so dass also ein bedeutender Druck im Inneren des Apparates stattfindet. Oeffnet man daher durch Drücken auf den oberen Knopf (Fig. 96) das Ventil, so wird die Flüssigkeit durch die auf den Boden von *C* gehende Röhre mit Gewalt ausgepresst.

Wenn Wasser unter einem Druck von 10 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt wurde, so enthält es 10mal soviel Kohlen-

Fig. 96



Fig. 97.



säure, als es unter dem Druck einer einzigen Atmosphäre aufnehmen kann. Es muss sich daher eine ansehnliche Menge des aufgelösten Gases entwickeln, wenn man Sauerwasser in ein Glas giesst. Lässt man Sauerwasser an der Luft stehen, so verliert es bald seine Kohlensäure vollständig und geht in gewöhnliches Wasser über.

Giesst man Sauerwasser in ein Glas, so sieht man die Blasen von den Wänden und besonders von dem Boden des Glases aus aufsteigen, wenn derselbe uneben ist. Wirft man in die Flüssigkeit einen Körper mit rauher Oberfläche, z. B. ein Stück Brot, so findet um den Körper herum ein lebhaftes Aufbrausen statt. Folgendes ist die Ursache dieser Erscheinung. Jedes Molekül der gelösten Kohlensäure ist in der Flüssigkeit von benachbarten Wassermolekülen zurückgehalten, welche im Inneren und selbst bis in die Nähe der Wand gleichförmig um das Säuremolekül gelagert sind. In unmittelbarer Berührung mit der Wand ist das Säuremolekül aber nur durch die auf der einen Seite befindlichen Wassermoleküle zurückgehalten, und auf der

anderen Seite durch die Oberfläche der Gefässwand. Man begreift nun, dass diese Wand die Säuremoleküle mit weit weniger Kraft bindet, als es die Wassermoleküle thaten, deren Stelle sie eingenommen hat. Die an der Wand befindlichen Säuremoleküle werden daher zuerst in den gasförmigen Zustand übergehen. Hat eine gewisse Anzahl von Molekülen sich zu einer kleinen Gasblase vereinigt, so wird dieselbe, indem sie durch die Flüssigkeit geht, nothwendig sich dadurch vergrössern, dass sie die Kohlensäuremoleküle überall da, wo sie dieselben berührt, aufnimmt. Denn halten wir die Gasblase in Gedanken an irgend einer Stelle fest, so ist es klar, dass die Oberfläche der Blase sich gegen die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure wie die Wand des Gefässes verhält, und die damit in Berührung befindlichen Säuremoleküle aufnehmen wird.

An den Orten, wo die Kohlensäure sich in bedeutender Menge aus Spalten im Boden entwickelt, kommt es häufig vor, dass sie sich an tief gelegenen Stellen oder in Höhlen und Grotten, in welchen die Luft sich nicht leicht erneuert, ansammelt; sie bildet dann über der Oberfläche des Bodens eine unsichtbare, mehr oder weniger dicke Schicht, in welcher Thiere, wenn sie zu lange darin bleiben, sterben. Die berühmte Hundsgrotte in der Nähe von Neapel bietet eine derartige Erscheinung dar. Menschen können ohne Gefahr darin umhergehen, während der Hund, dessen Kopf dem Boden näher ist, bald darin erstickt.

189. Seit einigen Jahren wendet man die flüssige Kohlensäure häufig zur Erzeugung grosser Kälte an, und es ist hierdurch gelungen, viele Flüssigkeiten in den festen, und viele Gase in den flüssigen oder festen Zustand überzuführen. Um die flüssige Kohlensäure in ansehnlicher Menge zu gewinnen, wendet man zwei verschiedene Methoden an. Man comprimirt die gasförmige Kohlensäure entweder dadurch, dass man sie in einem abgeschlossenen Raum entwickelt, so dass sie sich selbst zusammendrücken muss, oder man presst sie, ähnlich wie die Luft in der Windbüchse, in eine starke, schmiedeeiserne Flasche; hat man darin bei 0° das 36fache Volum der Flasche an gasförmiger Kohlensäure eingepumpt, so fängt sie an sich zu verdichten und jede folgende Menge, die man gasförmig hinzubringt, nimmt flüssige Form an.

Fig. 98 a. f. S. stellt den jetzt gewöhnlich angewendeten Apparat (von Natterer) dar. Die aus doppelt-kohlensaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure wird durch Chlorcalcium getrocknet und mittelst der vulkanisirten Kaut-

schukröhre *s* in den Stiefel *l* geleitet, worin sie von dem Stempel *k* gehoben und in die schmiedeeiserne Flasche *r* gepresst wird, welche mit Eis und Wasser in *p* umgeben ist. Die eiserne Flasche (Fig. 99) enthält unten ein Kegelventil, welches die Koh-

Fig. 98.

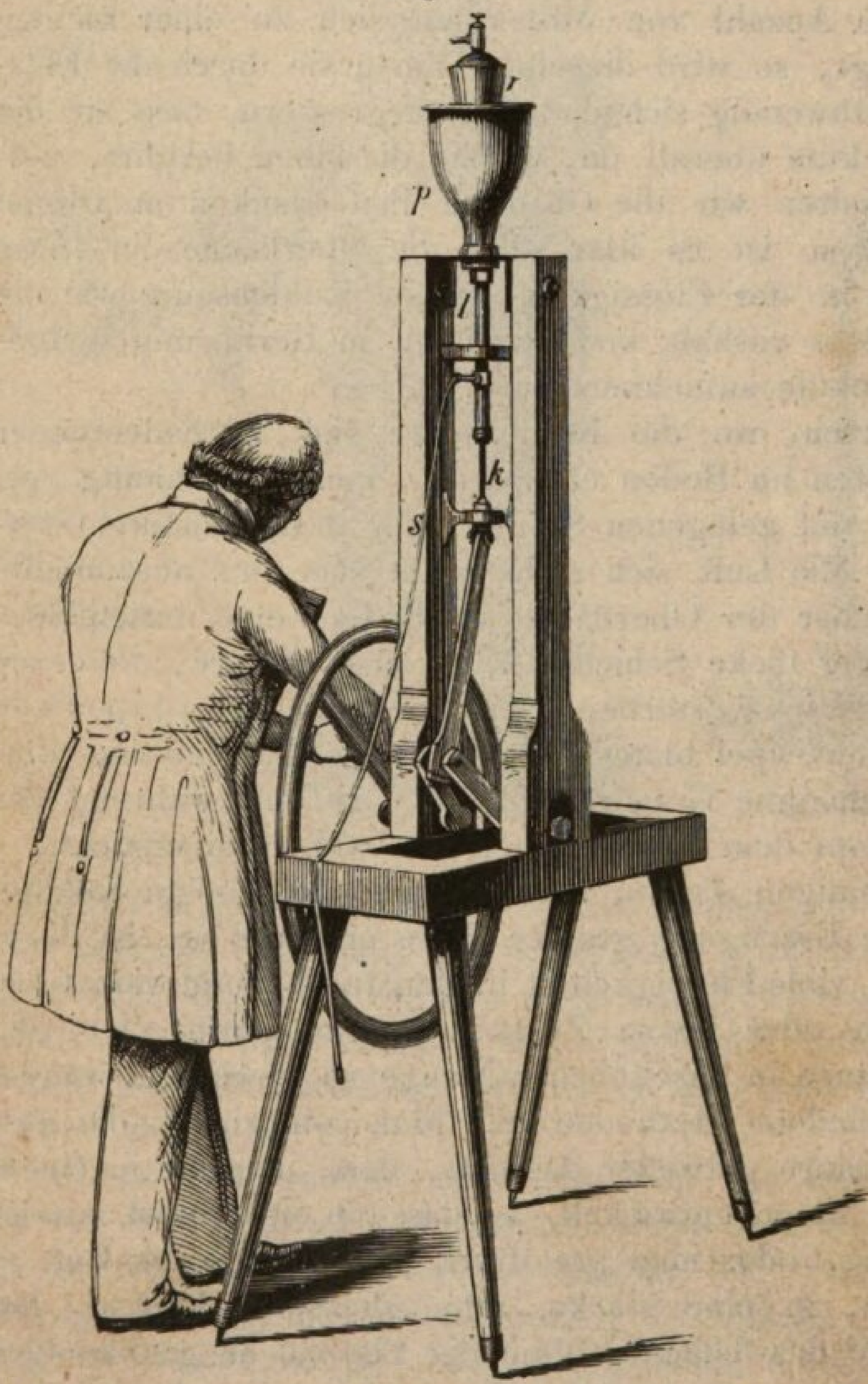
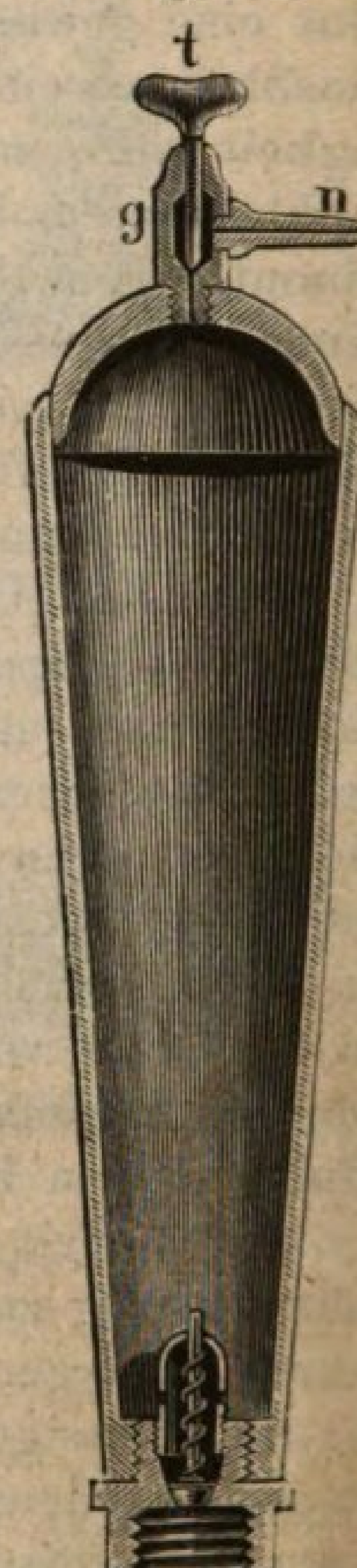


Fig. 99.



lensäure einzupressen gestattet, aber das Zurücktreten der Kohlensäure in den Stiefel *l* verhindert.

Hat sich eine genügende Menge von flüssiger Kohlensäure angesammelt, so schraubt man die eiserne Flasche ab, und dreht sie um.

Oeffnet man den unterhalb der Flüssigkeit befindlichen Hahn der mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Flasche, so fliesst dieselbe

aus, und nimmt sogleich Gasform an, während ein anderer Theil des ausfliessenden Strahls in Form einer weissen Wolke fest wird. Dies rührt daher, dass der aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehende Theil sehr viel Wärme bindet, welche dem übrigen noch flüssigen Theil entzogen wird, wodurch die Temperatur desselben bis zu dem Erstarrungspunkt der Kohlensäure sinkt. Leitet man den Strahl der flüssigen Kohlensäure in eine Flasche, oder besser in ein dünnes Messinggefäss, mit siebartig durchlöcherten Wänden, so wird der in schneeartigen Flocken erstarrende Theil darin zurückbehalten, während der gasförmige Theil der Kohlensäure entweicht.

Die feste Kohlensäure erhält man auf diese Weise als weisse, schneeartige Flocken, welche sich an der Luft ziemlich lange halten. Wegen der schlechten Leitungsfähigkeit für die Wärme und der niedrigen Temperatur der festen Kohlensäure findet nämlich nur ein sehr langsames Verdampfen statt; umhüllt man ein Luftthermometer mit fester Kohlensäure, so sinkt die Temperatur desselben auf — 78°. Man kann trotz dieser niedrigen Temperatur die feste Kohlensäure in die Hand nehmen, ohne ein sehr grosses Gefühl von Kälte zu verspüren, weil die fortwährend gasförmig entweichende Kohlensäure die innige Berührung des festen Theiles mit der Haut hindert; drückt man aber mit dem Finger stark darauf, so verspürt man eine eben so schmerzhafte Empfindung, wie wenn man ein glühendes Eisen berührt hätte, und die Haut wird unter Entstehung einer Blase zerstört.

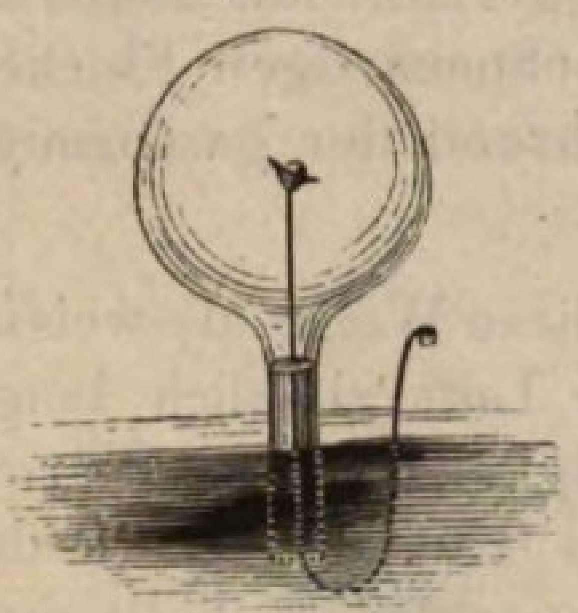
Uebergiesst man die feste Kohlensäure mit einer Flüssigkeit, welche sich nicht chemisch mit ihr vereinigt und auch nicht in sehr niedriger Temperatur fest wird, so verdampft die Säure rascher, weil die zwischen den einzelnen Flocken befindliche Flüssigkeit die Wärmeleitungsfähigkeit derselben bedeutend vergrössert; man erhält auf diese Weise eine sehr kräftig wirkende Kältemischung, welche hineingetauchte Körper sehr rasch erkältet, ohne jedoch eine niedrigere Temperatur hervorzubringen, als die feste Kohlensäure für sich. Wird dieses Gemenge unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht und rasch ausgepumpt, so fällt die Temperatur auf — 100°.

Gewöhnlich vermischt man Aether mit der starren Kohlensäure zu einem Teig, in welchem z. B. ein Kilogramm Quecksilber in wenigen Minuten zum Gefrieren gebracht werden kann; taucht man eine verschlossene, mit flüssiger Kohlensäure gefüllte

Glasröhre in diese Kältemischung, so gesteht sie zu einer glasartigen, vollkommen durchsichtigen Masse.

190. Die Zusammensetzung der Kohlensäure lässt sich annähernd durch folgenden Versuch ermitteln. In einen mit Sauerstoffgas über Quecksilber gefüllten Kolben von 1 Liter Inhalt (Fig. 100) bringt man an einem langen, gebogenen Platindraht ein Stück Kohle, und zündet dasselbe darin mittelst einer starken Linse oder eines Brennspiegels an. Die Kohle verbrennt darin zu Kohlensäure, und nach beendigter Verbrennung und dem Erkalten des Apparates auf die anfängliche Temperatur findet man das Volum des Gases nicht merklich verändert. Es folgt hieraus, dass die Kohlensäure ein ihrem eigenen Volum gleiches Volum Sauerstoff enthält.

Fig. 100.



Es wiegt nun:

1 Volum	Kohlensäure . . .	1,5290
und 1 »	Sauerstoff	1,1056.

In 1,5290 Gewichtstheilen Kohlensäure sind also 1,1056 Gewichtstheile Sauerstoff, mithin 0,4234 Gewichtstheile Kohlenstoff enthalten, woraus sich die Zusammensetzung der Kohlensäure in folgender Weise berechnet:

Kohlenstoff . . .	27,68
Sauerstoff . . .	72,32
	100,00.

Dies ist indessen nur annähernd die Zusammensetzung der Kohlensäure.

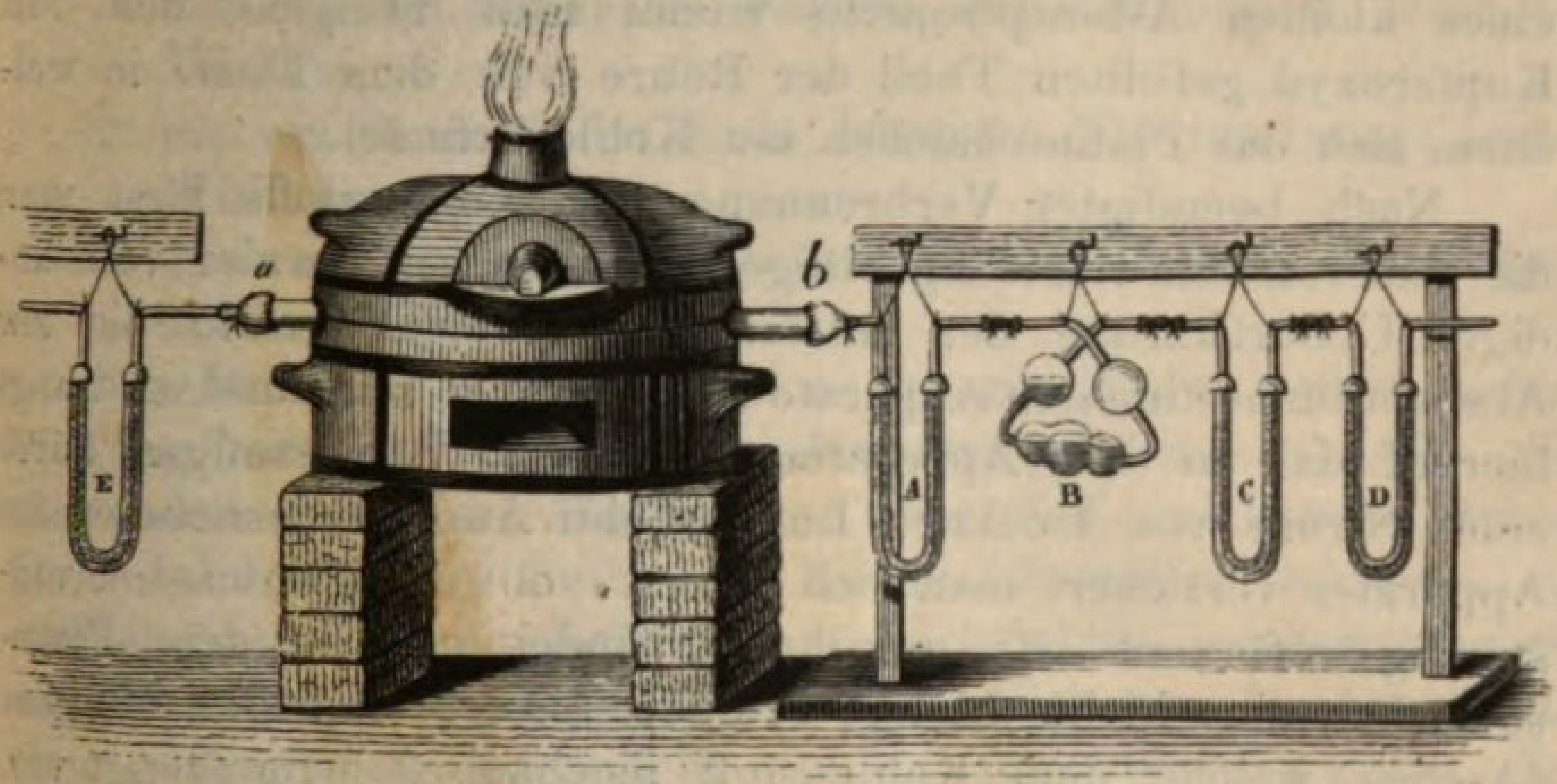
191. Die Zusammensetzung der Kohlensäure wurde mit grosser Genauigkeit durch folgenden Versuch ermittelt.

In ein Platinschälchen bringt man eine gewogene Menge (p) sehr reinen Kohlenstoff, z. B. Diamant, und stellt dieses in eine Porcellanröhre *a b* (Fig. 101), welche in dem Ofen erhitzt werden kann. Das eine Ende der Röhre *a* steht mit einem Apparat in Verbindung, aus welchem trocknes Sauerstoffgas entwickelt wird, das andere Ende *b* ist, in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise, mit einer Reihe von Röhren in Verbindung gesetzt.

Die U-förmige Röhre *A* enthält mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke. Der Kugelapparat *B* ist mit concentrirter Kalilauge gefüllt, die darauf folgende Röhre *C* enthält mit concentrirter Kalilauge getränkte Bimssteinstücke, die

Röhre *D* endlich wieder mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein.

Fig. 101.



Die Apparate *B*, *C* und *D* werden zusammen sehr genau gewogen; ihr Gewicht sei P. Sie sind durch kleine Kautschukröhren mit einander in Verbindung gesetzt. Der Apparat wird mit Sauerstoff gefüllt, der sich langsam entwickelt, und die Röhre *a b* zum Glühen erhitzt, wobei die in dem Platinschälchen enthaltene Kohle zu Kohlensäure verbrennt. Die Gase streichen durch die Apparate *A*, *B*, *C*, *D*; in der Röhre *A* wird die kleine Menge von Wasserdampf zurückgehalten, welche von der Wand der Porcellanröhre herrühren kann; in dem Kugelapparat *B* wird die ganze Menge der Kohlensäure bei langsamer Entwickelung zurückgehalten; da aber dieselbe manchmal stürmisch werden und ein Theil unabsorbirt durchgehen könnte, so hat man der grösseren Sicherheit halber noch eine mit Kalilauge getränkte Röhre *C* zugefügt.

Das Sauerstoffgas tritt hierbei vollkommen trocken in den Apparat ein; aus der Kalilauge in *B* und *C* nimmt derselbe beim Austritt eine gewisse Menge von Wasser auf, wodurch das Gewicht dieser Apparate vermindert werden würde. Die letzte Röhre *D* beugt diesem Fehler vor, indem sie das entweichende Gas, vor seinem Austritt in die Luft, vollkommen trocknet.

Man könnte befürchten, dass bei dieser Verbrennung des Kohlenstoffs etwas Kohlenoxyd entstände, wodurch die Analyse ungenau ausfallen würde. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, füllt man den vorderen Theil der Röhre *a b* mit sehr porösem Kupferoxyd an, und erhält dasselbe während der ganzen Opera-

tion im Glühen. Da das Gasgemenge vor seinem Eintritt in den Apparat *A* durch das Kupferoxyd streichen muss, so verbrennt alles etwa darin enthaltene Kohlenoxyd zu Kohlensäure. Mittelst eines kleinen Asbestpfropfens trennt man übrigens den mit Kupferoxyd gefüllten Theil der Röhre von dem Theil, in welchem sich das Platinschälchen mit Kohle befindet.

Nach beendigter Verbrennung des Kohlenstoffs lässt man die Sauerstoffentwickelung einige Zeit anhalten, um der vollständigen Ueberführung der entstandenen Kohlensäure in die zur Absorption bestimmten Apparate versichert zu sein, und verdrängt hierauf das in den Apparaten enthaltene Sauerstoffgas durch einen Strom von trockner Luft. Beim Auseinandernehmen des Apparates versichert man sich zuerst, ob der Kohlenstoff vollständig verbrannt ist; gewöhnlich findet man in dem Platinschälchen eine kleine Menge erdiger, unverbrennlicher Substanz (Asche), welche dem Kohlenstoff mechanisch beigemengt war. Man wägt diesen Rückstand, dessen Gewicht (π) übrigens einige Milligramme nicht übersteigen darf, und erhält durch Abziehen desselben von dem Gewicht p, das Gewicht des wirklich verbrannten Kohlenstoffs ($p - \pi$).

Man bestimmt hierauf abermals das Gewicht P′ der Apparate *B*, *C*, *D* zusammen; die Gewichtszunahme derselben ($P' - P$) drückt das Gewicht der aufgenommenen Kohlensäure aus; man hat also aus dem Gewicht ($p - \pi$) Kohlenstoff das Gewicht ($P' - P$) Kohlensäure erhalten.

Auf diese Weise hat man gefunden, dass die Kohlensäure enthält:

1 Aeq.	Kohlenstoff . .	6	27,27
2 »	Sauerstoff . . .	16	72,73
1 »	Kohlensäure . .	22	100,00.

Theilt man die Zahl 72,73 durch die Dichtigkeit des Sauerstoffgases 1,1056, und die Zahl 100 durch die Dichtigkeit des Kohlensäuregases 1,529, so erhält man die Quotienten 65,7 und 65,4, welche annähernd einander gleich sind, und man muss hieraus schliessen, dass 1 Volum Kohlensäure genau 1 Volum Sauerstoff enthält. Der in den Zahlen 65,7 und 65,4 hervortretende Unterschied rührt daher, dass die Kohlensäure sich schon bei gewöhnlichem Druck der Atmosphäre merklich von dem Mariotte'schen Gesetz entfernt.

192. Wir haben (62.) erwähnt, dass die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft ziemlich unveränderlich sich erhält, indem die verschiedenen Wirkungen, welche sämmtlich die Zusam-

mensetzung der Atmosphäre zu verändern streben, sich gegenseitig aufheben. Man kann hauptsächlich drei verschiedene Ursachen von Veränderungen unterscheiden:

1. die von den Mineralsubstanzen des Erdkörpers bedingte Wirkung;
2. die von den auf der Erde lebenden Thieren ausgehende Wirkung;
3. die von den Pflanzen während ihres Lebens hervorgebrachte Wirkung.

Die Mehrzahl der Mineralien unserer Erde besitzt keine Wirkung auf die Bestandtheile der atmosphärischen Luft; sie enthalten beträchtliche Mengen von Sauerstoff und können daher nicht mehr davon aufnehmen. Einige Mineralien indessen, zu welchen besonders die Schwefelmetalle gehören, machen hiervon eine Ausnahme; dieselben nehmen nämlich an feuchter Luft Sauerstoff auf und verwandeln sich in schwefelsaure Salze. In vielen Gegenden der Erde entweichen aus dem Boden Gasströme, welche sich mit der Luft vermischen; die Vulkane entbinden fortwährend reichliche Mengen von Gas, welche wenig Sauerstoff, aber viel Kohlensäure enthalten; ausserdem findet man in ihnen in geringer Menge Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure, die durch den Regen bald wieder auf die Erde niedergeschlagen werden. Die Wirkung des Erdkörpers strebt demnach, die Menge des Sauerstoffs der Atmosphäre zu vermindern und die der Kohlensäure zu vergrössern.

Der Athmungsprocess der Thiere besteht, hinsichtlich seiner Wirkung auf die Luft, in einer Aufnahme von Sauerstoff und einer Abscheidung von Kohlensäure. Der grösste Theil des aufgenommenen Sauerstoffs wird in der Form von Kohlensäure wieder ausgeathmet; ein anderer Theil des Sauerstoffs verbindet sich mit gewissen Stoffen des thierischen Körpers und verwandelt sie in sauerstoffreichere Verbindungen, oder bildet durch Aufnahme von Wasserstoff aus diesen Stoffen Wasser. Die neu entstandenen Producte werden im Harn, dem Schweiss und den Faeces ausgeschieden. Der in der Luft enthaltene Stickstoff spielt bei dem Athmungsprocess keine Rolle, und die Menge desselben verändert sich hierbei nicht.

Der Athmungsprocess der Thiere kann daher hinsichtlich seiner Wirkung auf die Luft einer Verbrennung gleich gestellt werden, in welcher Sauerstoff verschwindet und Kohlensäure und Wasser entstehen. Diese bei niedriger Temperatur stattfindende Verbrennung erzeugt in dem Körper der Thiere die zur Erhal-

tung eines constanten, die Temperatur der Umgebung übersteigenden Wärmegrades nothwendige Menge von Wärme. Die durch diese Verbrennung verzehrten Thiersubstanzen werden durch die genossenen Nahrungsmittel dem thierischen Organismus wieder ersetzt. Die Menge des in einer bestimmten Zeit von demselben Individuum verbrannten Stoffes ist um so grösser, je niedriger die Temperatur der Umgebung ist, weil um so mehr Wärme erfordert wird, um die Temperatur des Thieres constant zu erhalten, je grösser der Wärmeverlust an die Umgebung ist. Es erklärt sich hieraus, weshalb in kalten Ländern dasselbe Individuum mehr Nahrung geniessen muss, als in den warmen. Das Austreten von Wasser durch die Haut und die darauf erfolgende Verdunstung desselben entzieht dem Körper viel Wärme, und durch die mehr oder weniger reichlich stattfindende Transspiration wird eine Erhöhung der Temperatur des Thieres über den seiner Organisation entsprechenden Punkt verhindert.

Die Wirkung der Thiere und der Einfluss der Mineralbestandtheile des Erdkörpers äussern sich daher in derselben Richtung; sie entziehen der Atmosphäre Sauerstoff und vermehren den Kohlensäuregehalt derselben.

Die Pflanzen verändern dagegen die Zusammensetzung der Atmosphäre gerade in der entgegengesetzten Richtung; sie entziehen nämlich der Luft Kohlensäure und entbinden unter dem Einflusse des Sonnenlichtes Sauerstoff, wie sich leicht durch folgenden Versuch zeigen lässt. Man bringt einen blätterreichen Baumzweig unter einer mit Kohlensäure gefüllten und mit Wasser abgesperrten Glasglocke in das directe Sonnenlicht. Nach einiger Zeit beobachtet man bei der Untersuchung des Gases, dass die Kohlensäure vollständig verschwunden ist und an ihrer Stelle sich eine etwas kleinere Menge von Sauerstoffgas befindet.

Das Wachsthum der Pflanzen findet hauptsächlich auf Kosten der aus der Atmosphäre aufgenommenen Substanzen statt. Der Kohlenstoff der Pflanzen stammt von der Kohlensäure der Luft her, und der in den Pflanzen enthaltene Stickstoff wird nicht aus dem Stickstoffgas der Luft, sondern aus dem in geringer Menge in dieser vorhandenen Ammoniak aufgenommen; durch die Wurzeln ziehen dagegen die Pflanzen aus dem Boden und dem damit vermischten Dünger hauptsächlich die zu ihrem Fortkommen nothwendigen Mineralbestandtheile, welche man in allen Theilen der Pflanzen vorfindet. Wir sehen hieraus, dass die Pflanzen die zur Ernährung der Thiere nothwendigen Substanzen fortwährend wieder erzeugen, und zwar auf Kosten der Stoffe,

welche diese in die Atmosphäre in Gasform und in den flüssigen und festen Excrementen abscheiden.

Diese gleichzeitig stattfindenden, entgegengesetzten Wirkungen sind es, welche die Zusammensetzung der Atmosphäre unveränderlich erhalten.

Kohlenoxyd: CO.

193. Man stellt das Kohlenoxyd dar, indem man einen langsamen Strom von Kohlensäuregas durch eine lange, mit Kohlen angefüllte und zum Glühen erhitzte Röhre von Porcellan oder schwer schmelzbarem Glas leitet. Die Kohlensäure nimmt in diesem Falle noch ebensoviel Kohlenstoff auf, als sie schon enthält.

Einfacher noch erhitzt man in einer thönernen Retorte ein inniges Gemenge von feingepulvertem kohlensaurem Kalk und Kohle. Der kohlensaure Kalk zersetzt sich beim Glühen für sich in Kohlensäure und Kalk; die frei werdende Kohlensäure kommt mit glühender Kohle zusammen und verwandelt sich hierbei in Kohlenoxyd. Man muss das in einer Glocke aufgesammelte Gas einige Augenblicke mit ein wenig Kalilauge schütteln, um ihm die geringe Menge von Kohlensäure zu entziehen, welche sich unzersetzt entwickelt haben könnte.

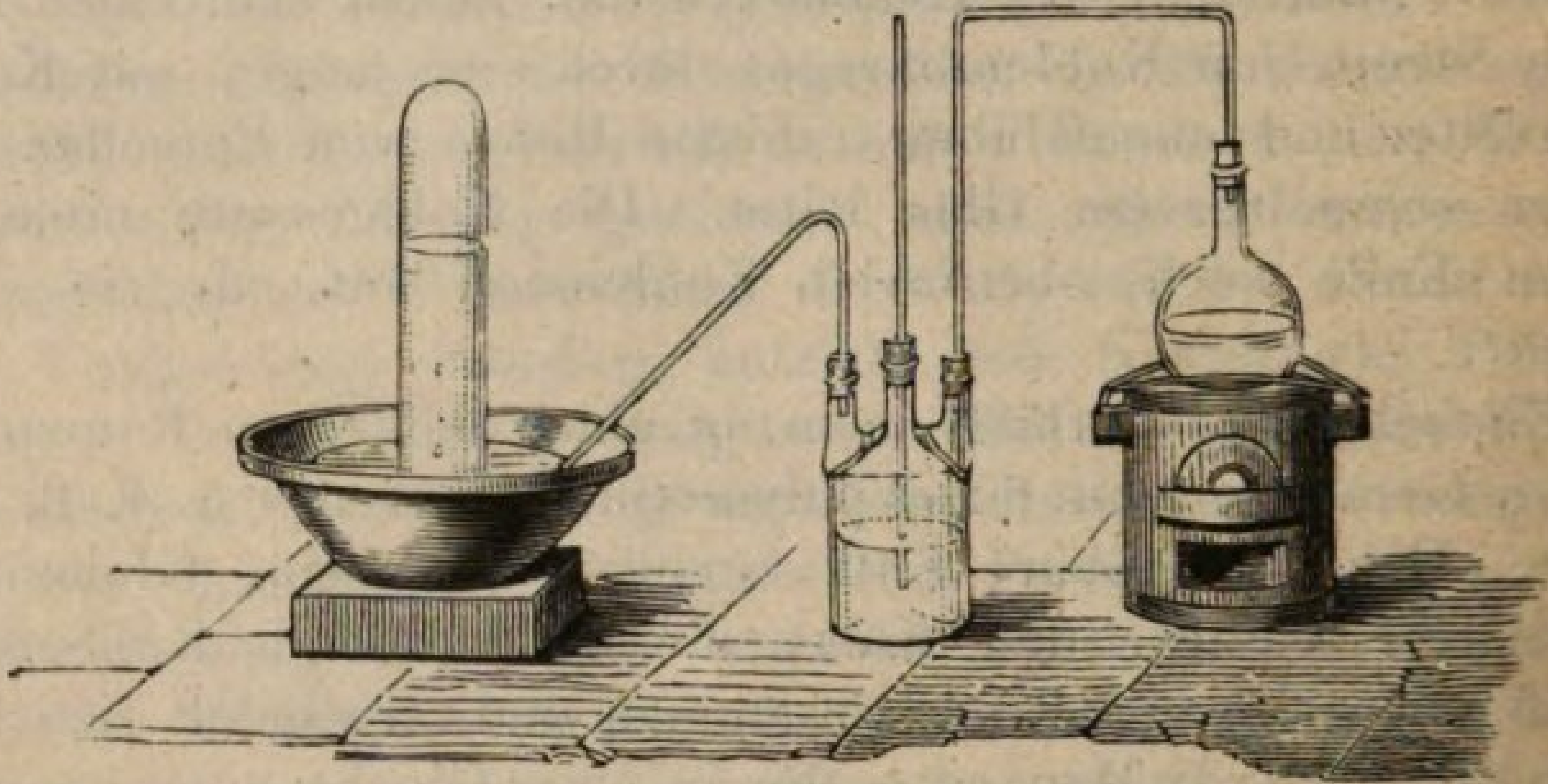
Man erhält auf eine leichtere Weise Kohlenoxydgas, wenn man Oxalsäure, die dritte Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, welche wir sogleich näher kennen lernen werden, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Die krystallisirte Oxalsäure hat die Formel: $C_2O_3 + 3HO$; sie verliert, ohne sich zu zersetzen, leicht zwei Aequivalente Wasser, aber man kann ihr das dritte Aequivalent Wasser nicht entziehen, ohne dass sie sogleich in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt; es ist nämlich: $C_2O_3 = CO_2 + CO$.

Diese Zersetzung findet nun statt, wenn man die krystallisirte Oxalsäure mit einem Körper erhitzt, welcher sehr begierig Wasser anzieht, z. B. mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure.

Man versetzt Oxalsäure in einem Kolben mit ihrem 5- bis 6fachen Gewicht von concentrirter Schwefelsäure, bringt ein Gasleitungsrohr daran an, und leitet das Gas unter eine mit Wasser oder Quecksilber gefüllte Glocke. Zu Anfang löst sich die Oxalsäure beim Erwärmen in der Schwefelsäure auf, bald aber entsteht ein, von der Zersetzung der Oxalsäure in die beiden gasförmigen Producte herrührendes Aufbrausen. Die Kohlensäure

und das Kohlenoxydgas entwickeln sich zu gleichen Raumtheilen; zu dem in der Glocke gesammelten Gas bringt man einige Kubikcentimeter einer Auflösung von Kalihydrat in Wasser, welche die Kohlensäure aufnimmt und reines Kohlenoxydgas zurücklässt. Man kann auch das Gas, so wie es sich entwickelt, durch eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche leiten (Fig. 102), worin die

Fig. 102.



Kohlensäure zum grössten Theil zurückgehalten wird, und hat hierauf nur noch eine kleine Menge derselben aus dem in der Glocke gesammelten Gas zu entfernen, wenn man dasselbe ganz rein haben will.

Auch durch Erhitzen von Cyanmetallen mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine reichliche Entwickelung von Kohlenoxydgas, während in dem Rückstand schwefelsaures Ammoniak und das schwefelsaure Salz des angewendeten Cyanmetalls bleibt:

$$KC_2N + 4(HO.SO_3) = KO.2SO_3 + NH_4O.2SO_3 + 2CO.$$

Das Kohlenoxydgas ist farblos und geruchlos; es wurde bis jetzt noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet. Angezündet verbrennt es an der Luft mit charakteristischer bläulicher Flamme zu Kohlensäure. Seine Dichtigkeit ist 0,967. Das Wasser löst nur etwa $^1/_{16}$ Volum davon auf.

Das Kohlenoxydgas besitzt keine Wirkung auf die Lackmustinctur, und verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Wenn die Kohle in unseren Oefen bei unzulänglichem Luftzutritt verbrennt, so bildet sich stets viel Kohlenoxyd. Dies findet z. B. statt, wenn man in die gewöhnlichen, in den Laboratorien angewendeten Oefen eine Schicht glühender Kohlen von 1 bis 2 Fuss Höhe bringt; die unteren Schichten verwandeln den Sauerstoff der durch den Rost eintretenden Luft anfangs in Kohlensäure, welche in den oberen Schichten wieder in Kohlenoxyd

übergeführt wird. In der unteren Schicht ist die Temperatur am höchsten, und sie vermindert sich bedeutend in den oberen. Sobald das Gasgemenge wieder mit der Luft in Berührung kommt, verbrennt das Kohlenoxyd, im Falle seine Temperatur an der oberen Mündung des Ofens noch hoch genug ist, mit blauer Flamme zu Kohlensäure.

In den bei der Darstellung der Metalle im Grossen häufig angewendeten Schachtöfen, welche gewöhnlich ziemlich hoch sind, geschieht die Verbrennung auf die nämliche Weise; da man aber das Brennmaterial und das kalte Erz an dem oberen Ende des Ofens einbringt, so ist die Temperatur daselbst gewöhnlich so niedrig, dass die Verbrennung des Kohlenoxyds nicht stattfindet, ausser wenn man dasselbe anzündet, worauf es von selbst zu brennen fortfährt.

Das Kohlenoxydgas unterhält die Respiration der Thiere nicht, es wirkt im Gegentheil wahrhaft giftig auf dieselben; in einer Luft, welche nur einige Procente Kohlenoxyd enthält, stirbt ein Thier nach kurzer Zeit. Das Unwohlsein und das Kopfweh, welches man beim Verweilen in einem schlecht ventilirten Zimmer empfindet, in welchem sich ein Ofen mit glühenden Kohlen befindet, dessen Producte nicht sogleich in das Kamin treten, rührt von der Gegenwart dieses Gases her. Steigert sich hierbei in einem verschlossenen Zimmer die Menge des Kohlenoxydgases, so tritt der Tod durch Erstickung ein.

194. Das Kohlenoxydgas lässt sich leicht in dem Eudiometer durch Verbrennen mit Sauerstoffgas analysiren.

Bringt man in das Eudiometer:

100	Raumtheile Kohlenoxydgas,
75	» Sauerstoffgas,
175	im Ganzen,

und lässt den elektrischen Funken durchschlagen, so werden nach der Explosion nur noch 125 Raumtheile Gas vorhanden sein. Bringt man in das Eudiometer etwas Kali und schütttelt, um die erzeugte Kohlensäure zu absorbiren, so bleiben nur noch 25 Raumtheile des Gases übrig. Dieser Rest ist reines Sauerstoffgas. Das Volum der entstandenen Kohlensäure beträgt daher 100 Raumtheile, es ist also eben so gross, als das Volum des Kohlenoxydgases, aus dem sie entstand. Es sind hierbei 75 — 25 = 50 Raumtheile Sauerstoff verbraucht worden.

1 Volum Kohlenoxydgas verbraucht daher $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff und erzeugt 1 Volum Kohlensäure. Da aber 1 Volum Koh-

lensäure 1 Volum Sauerstoff enthält, so ist in 1 Volum Kohlenoxyd nur ½ Volum Sauerstoff enthalten. Zieht man daher von

der Dichtigkeit des Kohlenoxyds	0,9674
die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffs ab . . .	0,5528
so bleibt	0,4146,

welches das Gewicht des mit 0,5528 Sauerstoff in 0,9674 Kohlenoxyd verbundenen Kohlenstoffs darstellt. Das Kohlenoxyd besitzt also folgende Zusammensetzung:

1 Aeq.	Kohlenstoff . . .	6	42,86
1 »	Sauerstoff . . .	8	57,14
1 »	Kohlenoxyd . . .	14	100,00.

195. Chlorgas und Kohlenoxydgas vereinigen sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zu einer gasförmigen Verbindung, dem Chlorkohlenoxydgas (Phosgengas), dessen Zusammensetzung durch die Formel $CO . Cl$ dargestellt wird. Man erhält das Gas leichter, wenn man Kohlenoxydgas durch Fünffach-Chlorantimon leitet, wobei dieses 2 Aeq. Chlor abgiebt, und sich in Dreifach-Chlorantimon verwandelt.

Es ist ein farbloses Gas von erstickendem Geruch. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich mit demselben in Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure. Es ist nämlich:

$$CO . Cl + HO = CO_2 + HCl.$$

Die Zusammensetzung dieses Gases lässt sich mit der der Kohlensäure vergleichen, wenn man in letzterer 1 Aeq. Sauerstoff durch Chlor ersetzt denkt.

Oxalsäure: $C_2 O_3$.

196. Man findet die Oxalsäure (Kleesäure) in einer grossen Anzahl von Pflanzen fertig gebildet. Künstlich stellt man sie durch Kochen von Zucker oder Stärkmehl mit etwas verdünnter Salpetersäure dar. Die Salpetersäure geht unter Abgabe von Sauerstoff in salpeterige Säure über, welche sich gleichzeitig mit Kohlensäure in Gasform entwickelt, und in der Flüssigkeit bleibt Oxalsäure gelöst, die sich beim Erkalten in Krystallen abscheidet.

Auf 1 Theil Zucker nimmt man 6 Theile Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht, und erhält daraus ⅓ Theil Oxalsäure.

Die hierbei sich abscheidende Oxalsäure enthält stets etwas Salpetersäure; man reinigt sie daher durch abermaliges Auflösen in kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten krystallisirt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Thl. Oxalsäure in 9 Thln. Wasser; aber sie bedarf viel weniger kochendes Wasser.

Die (im monoklinometrischen System) krystallisirte Oxalsäure hat die Formel $C_2O_3 + 3\,HO$. Erhitzt man sie in einem trocknen Luftstrome auf 100°, so verliert sie 28 Proc. Wasser, was genau 2 Aeq. Wasser entspricht. Das letzte Aequivalent Wasser kann der Säure nur durch Verbindung derselben mit einer Basis entzogen werden. Versucht man dieses letzte Wasseräquivalent auf andere Art zu entziehen, so zerfällt die Oxalsäure vollständig in Kohlensäure und Kohlenoxyd. Wir haben diese Eigenschaft zur Darstellung von Kohlenoxydgas benutzt.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Oxalsäure ohne Rückstand. Der grösste Theil zerfällt in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, ein anderer Theil sublimirt unverändert.

Die Oxalsäure ist eine starke Säure, welche die Basen vollkommen neutralisirt und damit wohl charakterisirte Salze bildet; sie verjagt die Kohlensäure leicht aus ihren Salzen. Sie sowohl wie ihre Salze sind giftig.

Verbindungen einiger anderen Metalloïde unter einander.

Chlorschwefel.

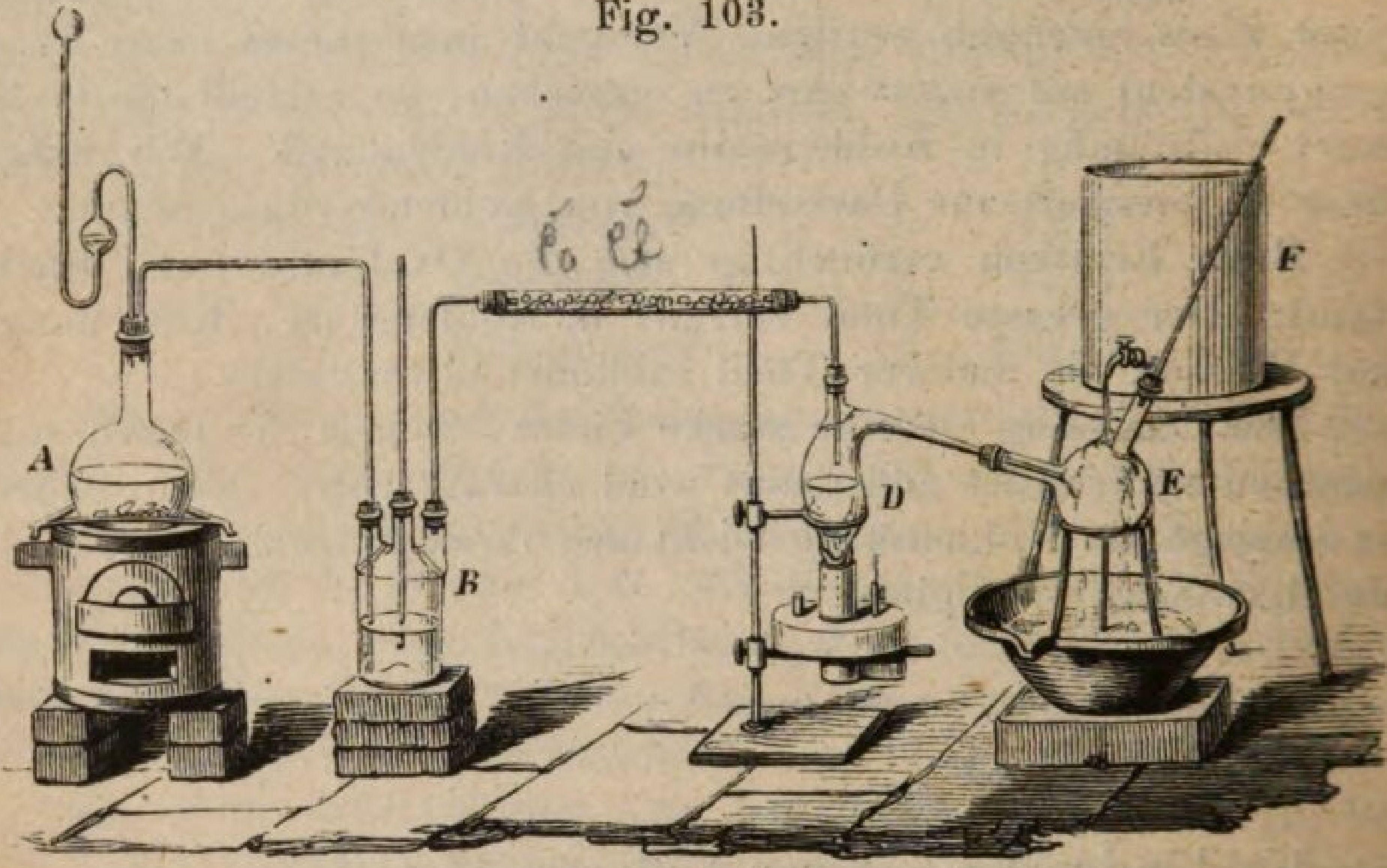
197. Chlor und Schwefel vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander; einige dieser Verbindungen kennt man nicht in freiem Zustande, sondern nur vereinigt mit anderen Chlorverbindungen. Wir werden hier nur die zwei Verbindungen des Chlors mit Schwefel beschreiben, welche man im isolirten Zustande kennt. Die erste derselben besitzt die Formel ClS_2; ihr entspricht weder eine bekannte Verbindung des Chlors mit Sauerstoff, in welcher das Chlor das elektropositive Element bildet, noch eine Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, in welcher der Schwefel sich elektropositiv verhält. Die zweite Verbindung hat die Formel ClS; ihr entspricht unter den Sauerstoffverbindungen die unterchlorige Säure ClO und die unterschwefelige Säure S_2O_2.

Die erste Verbindung erhält man beim Zusammenkommen von Chlor mit überschüssigem Schwefel, die zweite entsteht dagegen, wenn Chlor vorherrscht.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wendet man folgenden Apparat (Fig. 103) an.

In dem Kolben *A* entwickelt man Chlorgas aus Chlorwasserstoffsäure und Manganhyperoxyd; das Gas wird in der mit Wasser gefüllten Flasche *B* gewaschen, und hierauf in der folgenden mit Chlorcalcium gefüllten Röhre getrocknet.

Fig. 103.



Die Retorte *D* enthält Schwefel; der Hals derselben geht in eine durch fliessendes Wasser kalt gehaltene Vorlage *E*.

Man lässt das Chlor sich langsam entwickeln und erhitzt den Schwefel in der Retorte über 100°; das Chlorgas wird bis fast auf die Oberfläche des geschmolzenen Schwefels geleitet, und da es hierbei mit überschüssigem Schwefeldampf in Berührung kommt, so bildet sich nur die erste Verbindung ClS_2, welche, so wie sie entstanden ist, überdestillirt. Man leitet die Operation fort, bis der Schwefel in der Retorte fast vollständig verschwunden ist. Der in der Vorlage aufgesammelte Chlorschwefel enthält überschüssigen Schwefel beigemengt, welchen man leicht durch abermalige Destillation trennen kann. Da der Schwefel viel schwerer flüchtig ist als der Chlorschwefel, so bleibt er vollständig in der Retorte zurück.

Der Halb-Chlorschwefel ist eine röthlichgelbe Flüssigkeit von eigenthümlich unangenehmem Geruch, welche bei 138° siedet. Das specif. Gewicht der Flüssigkeit ist 1,687; die Dampfdichte desselben wurde zu 4,668 gefunden.

In Wasser sinkt der Chlorschwefel in Gestalt von Oeltropfen

zu Boden und zersetzt sich damit allmälig, unter Abscheidung von Schwefel, in Chlorwasserstoffsäure, schwefelige Säure und etwas Schwefelsäure. Der Halb-Chlorschwefel besteht aus:

2 Aeq.	Schwefel . . .	32	47,40
1 »	Chlor	35,5	52,60
		67,5	100,00.

198. Leitet man durch die vorhergehende Verbindung Chlorgas, bis sie damit gesättigt ist, so wird eine grosse Menge davon aufgenommen, und es entsteht eine tief rothgefärbte Flüssigkeit, welche auf dieselbe Schwefelmenge doppelt soviel Chlor enthält, wie früher. Beim Erwärmen der Flüssigkeit entweicht zuerst das aufgelöste Chlor, bald aber findet bei einer Temperatur von 64° ein regelmässiges Sieden statt und es destillirt Einfach-Chlorschwefel über. Das specif. Gewicht dieser Flüssigkeit ist 1,620 und ihre Dampfdichte 3,549. Der Einfach-Chlorschwefel besteht aus:

1 Aeq.	Schwefel . . .	16	31,07
1 »	Chlor	35,5	68,93
		51,5	100,00.

Auch Jod und Brom vereinigen sich leicht mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen, doch kennt man die Verbindungen noch nicht im reinen Zustand.

Verbindungen des Chlors mit Phosphor.

199. Chlor und Phosphor vereinigen sich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit einander; diese Verbindungen sind: 1) Dreifach-Chlorphosphor PCl_3, und 2) Fünffach-Chlorphosphor PCl_5, welche der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure hinsichtlich ihrer Zusammensetzung entsprechen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wendet man einen ähnlichen Apparat an, wie zur Bereitung des Chlorschwefels (197.). Man bringt den Phosphor in die tubulirte Retorte *D* (Fig. 103) und leitet trocknes Chlorgas darüber. Die Vereinigung findet unter lebhafter Entwickelung von Wärme statt, und der Phosphor verbrennt mit Flamme, wie in Sauerstoffgas, nur ist dieselbe weit weniger leuchtend. Zündet man in einem Schälchen ein Stück

Phosphor an, und taucht dasselbe in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so fährt der Phosphor mit grünlicher Flamme zu brennen fort.

Durch die bei der Vereinigung entstehende hohe Temperatur wird häufig das Springen der tubulirten Retorte veranlasst. Man vermeidet es, wenn man auf den Boden derselben eine Schicht Sand bringt, und darauf den Phosphor legt. Um die Bildung von Fünffach-Chlorphosphor zu verhindern, muss man die Retorte bis nahe zum Siedepunkt des Phosphors erwärmen, so dass das eintretende Chlorgas stets mit überschüssigem Phosphordampf in Berührung ist, wobei der Dreifach-Chlorphosphor, sowie er entsteht, überdestillirt. Man unterbricht die Operation, bevor sämmtlicher Phosphor verschwunden ist, und trennt den der überdestillirten Flüssigkeit beigemengten Phosphor durch abermalige Destillation derselben.

Der Dreifach-Chlorphosphor (auch Phosphorchlorür genannt) ist eine farblose, sehr helle Flüssigkeit, von 1,45 specif. Gewicht, welche bei 78° siedet. Die Dampfdichte desselben ist 4,742. Mit Wasser zerfällt der Dreifach-Chlorphosphor in Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure; die Zusammensetzung desselben ist:

1 Aeq. Phosphor	31	23,18
3 » Chlor	106,5	76,82
	137,5	100,00.

200. Beim Zusammenkommen mit Chlor nimmt der Dreifach-Chlorphosphor eine grosse Menge davon auf, und verwandelt sich hierbei in einen weissen krystallinischen Körper, den **Fünffach-Chlorphosphor** (Phosphorchlorid). Derselbe siedet bei 148°, und sein Schmelzpunkt liegt etwa bei derselben Temperatur, so dass der Fünffach-Chlorphosphor bei gewöhnlichem Luftdruck aus dem festen Zustand unmittelbar in den gasförmigen übergeht.

Durch Wasser wird der Fünffach-Chlorphosphor in Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure, nach der Gleichung:

$$PCl_5 + 5\,HO = PO_5 + 5\,HCl$$

zersetzt.

Er enthält:

1 Aeq. Phosphor	31	15,27
5 » Chlor	177,5	84,73
	208,5	100,00.

Phosphoroxychlorid: PCl_3O_2.

200 b. Lässt man Fünffach-Chlorphosphor an feuchter Luft stehen, so zerfliesst er allmälig, wobei er Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure ausstösst, und verwandelt sich in Phosphoroxychlorid:

$$PCl_5 + 2HO = PCl_3O_2 + 2HCl.$$

Schneller erhält man diese Verbindung durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Säurehydrate, wozu besonders Oxalsäurehydrat geeignet ist. Man mengt Phosphorchlorid in einer Retorte mit bei 100° getrockneter Oxalsäure, und destillirt. Es entweicht hierbei Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und Kohlenoxydgas in grosser Menge, und das Phosphoroxychlorid destillirt in Form einer schweren farblosen stark lichtbrechenden Flüssigkeit über:

$$PCl_5 + 2(HO \cdot C_2O_3) = PCl_3O_2 + 2CO + 2CO_2 + 2HCl.$$

Das Phosphoroxychlorid hat ein specif. Gewicht von 1,7 und siedet bei 110°. An feuchter Luft verbreitet es weisse, die Schleimhäute sehr angreifende Dämpfe. Wasser zersetzt es unter Wärmeentwickelung zu Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Jodphosphor.

201. Jod und Phosphor verbinden sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Wärme; es ist aber schwierig, auf diese Weise die Verbindung beider Stoffe krystallisirt zu erhalten. Löst man dagegen 2,60 Gramme trocknen Phosphor (1 Aeq.) in Schwefelkohlenstoff auf und setzt 20,34 Gramme (2 Aeq.) Jod zu, so erhält man eine orangerothe Flüssigkeit, aus welcher sich in der Kälte schön hellorangerothe Krystalle, in Gestalt platter, biegsamer Prismen abscheiden. Es ist dies der Zweifach-Jodphosphor: PJ_2. Er schmilzt bei 110° und zersetzt sich mit Wasser unter Bildung gelber Flocken in Jodwasserstoff und phosphorige Säure. Den Dreifach-Jodphosphor (PJ_3) erhält man durch Auflösen von 3 Aeq. Jod und 1 Aeq. Phosphor in Schwefelkohlenstoff, nach dem Abdampfen zur Syrupsconsistenz und Erkalten in einer Mischung von Schnee und Kochsalz, in dunkelrothen Krystallen. Durch Schmelzen und Abkühlen erhält man hieraus grosse Prismen. Er ist zerfliesslich, und zersetzt sich in Berührung mit feuchter Luft augenblicklich in Jodwasserstoff und phosphorige Säure. Wir haben diese Zersetzung zur Darstellung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure (108.) angewendet.

Schwefelphosphor.

202. Schwefel und Phosphor vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit einander. Bringt man ein Stück Schwefel und ein Stück Phosphor mit einander in Berührung und erwärmt gelinde, bis sie schmelzen, so vereinigen sie sich unter Wärmeentwickelung, die häufig eine Explosion herbeiführt. Dieser Versuch ist nicht ohne Gefahr und muss daher mit Vorsicht angestellt werden. Um ihn gefahrlos auszuführen, übergiesst man in einem Kolben Phosphor mit Wasser, erhitzt bis zum Schmelzen desselben und setzt allmälig kleine Stücke von Schwefel zu. In dieser Weise lässt sich der Phosphor mit viel Schwefel vereinigen, ohne dass er die flüssige Form verliert; beim Erkalten krystallisirt aber viel Schwefel heraus. Hat man dagegen nur wenig Schwefel zugesetzt, so scheidet sich im Gegentheil der überschüssige Phosphor in Krystallen ab.

Durch Vereinigung von 1 Aeq. Schwefel mit 1 Aeq. Phosphor, d. h. von 1 Gewichtstheil Schwefel mit 2 Gewichtstheilen Phosphor, erhält man eine noch bei $+ 5^0$ flüssige Verbindung, welche in niederer Temperatur ohne Anzeichen von Krystallisation fest wird.

Der Phosphor vereinigt sich mit Schwefel ausserdem noch in mehreren besimmten Verhältnissen, welche im Allgemeinen den Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff entsprechen. Diese Verbindungen sind häufig verbrennlicher als Phosphor allein, und müssen daher vorsichtig behandelt werden.

Chlorjod.

203. Leitet man getrocknetes Chlorgas über Jod, welches in einer Glasröhre sich befindet, so vereinigen sich beide Stoffe anfangs zu einer braunen Flüssigkeit, welche stechend nach Chlor und Jod riecht. Sie färbt die Haut braun, bläut aber das Stärkmehl nicht. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel JCl darstellen. Das Einfach-Chlorjod löst sich leicht in Wasser. Durch Schütteln mit Aether kann man es der wässerigen Lösung entziehen, und durch Verdunsten des Aethers wieder gewinnen.

Durch längeres Einleiten von Chlor in die vorhergehende Verbindung verwandelt sie sich in pomeranzengelbe Krystalle von Dreifach-Chlorjod JCl_3, die bei 25^0 schmelzen, und von Wasser unter Zersetzung unvollständig gelöst werden.

Chlorbrom.

204. Leitet man Chlorgas zu Brom, so verflüchtigt sich Chlorbrom $BrCl$, welches durch Abkühlen als eine rothbraune, sehr flüchtige Flüssigkeit erhalten werden kann. Durch Sättigen von in Wasser vertheiltem Brom mit Chlorgas erhält man eine wässerige Lösung von Chlorbrom, die beim Erkalten auf 0° gelbliche Krystalle von Chlorbromhydrat abscheidet.

Chlorstickstoff: NCl_3.

205. Man erhält diese Verbindung beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, oder von irgend einem Ammoniaksalz. Die Lösung färbt sich anfangs gelb und es scheiden sich bald gelbe Oeltropfen ab, welche in der Flüssigkeit zu Boden sinken. Eine Temperatur von 25 — 30° ist zur Bildung dieser Verbindung besonders geeignet. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$NH_3 \cdot HCl + 6\ Cl = NCl_3 + 4\ HCl.$$

Diese ölartigen Tropfen sind höchst gefährlich darzustellen; dieselben explodiren häufig freiwillig und können dabei schlimme Verletzungen bewirken. Es ist daher wichtig, dass man sich die Umstände, unter welchen sich diese Verbindung bilden kann, wohl bemerke, weniger um sie darzustellen, als um ihr zufälliges Entstehen zu vermeiden.

Der Chlorstickstoff ist eine orangegelbe Flüssigkeit von 1,653 specif. Gewicht; bei einem niedrigeren als dem gewöhnlichen Luftdruck lässt er sich unverändert destilliren; sein Dampf detonirt aber mit äusserster Heftigkeit bei 100°. Der Chlorstickstoff explodirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn er mit verschiedenen Stoffen in Berührung kommt, namentlich mit Phosphor, den fixen Oelen, sowie mit Terpentinöl. Seine Formel NCl_3 entspricht der des Ammoniaks NH_3.

Jodstickstoff: $NJ_3 + NH_3$.

206. Der sogenannte Jodstickstoff ist ein bei gewöhnlicher Temperatur explodirender, fester Körper. Um ihn darzustellen, vertheilt man feingepulvertes Jod in kleiner Menge auf Uhrgläsern und übergiesst es mit concentrirtem Ammoniak. Nach Verlauf einer Viertelstunde ist die Reaction vollendet; man giesst die Flüssigkeit durch mehrere kleine Filter, auf welchen ein grauschwarzes Pulver zurückbleibt, das man rasch mit etwas Wasser abwäscht; dies ist der Jodstickstoff. So lange derselbe feucht ist,

explodirt er gewöhnlich nicht, doch findet zuweilen bei seiner Berührung mit einem Glasstab auf gläserner Unterlage eine Explosion statt. Sobald aber der Jodstickstoff trocken ist, explodirt er bei der leisesten Berührung, z. B. schon durch die Fahne einer Feder; häufig detonirt er freiwillig. Der sogenannte Jodstickstoff enthält stets Wasserstoff; stellt man ihn durch Einwirkung von Ammoniak auf Jod in alkoholischer Lösung dar, so ist seine Zusammensetzung der Formel $NJ_3 + NH_3$ entsprechend. Löst man ihn nämlich in Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man Chlorjod und chlorwasserstoffsaures Ammoniak in dem Verhältniss, wie es die Gleichung: $NJ_3 + NH_3 + 5\,HCl = 3\,JCl + 2\,(NH_3 \,.\, HCl)$ verlangt.

Phosphorstickstoff: N_2P.

207. Beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in flüssigen Dreifach-Chlorphosphor wird dasselbe in grosser Menge aufgenommen, und es entsteht ein weisser, krystallisirter Stoff, von der Formel:

$$PCl_3.\ 4\,NH_3.$$

Dieser Körper verwandelt sich in Berührung mit Wasser in phosphorigsaures Ammoniak und chlorwasserstoffsaures Ammoniak, welche beide sich lösen. Die Zersetzung wird durch die Gleichung:

$$PCl_3 \,.\, 4\,NH_3 + 4\,HO = 3\,(HCl \,.\, NH_3) + PO_3\,(NH_3 \,.\, HO)$$

dargestellt.

Erhitzt man die Verbindung in einer kleinen Retorte, so entweichen verschiedene Gase, es sublimirt viel Salmiak, und zuletzt bleibt auf dem Boden der Retorte ein weisser Rückstand von Phosphorstickstoff.

Der Phosphorstickstoff erträgt ohne Zersetzung Rothglühhitze; dabei schmilzt er weder, noch verdampft er; in Wasser und fast in allen Säuren ist er unlöslich. Seine Formel ist: N_2P.

Chlorarsen.

208. Man kennt nur eine Verbindung des Chlors mit Arsen, die man erhält, wenn trocknes Chlorgas über metallisches Arsen geleitet wird. Die Verwandtschaft des Arsens zu Chlor ist sehr bedeutend, so dass gepulvertes Arsen, wenn man es in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wirft, sich unter Bildung weisser Dämpfe von Chlorarsen entzündet.

Man erhält das Chlorarsen auch durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Thl. Arsen mit 6 Thln. Einfach-Chlorqueck-

silber. Das durch die Einwirkung von Chlorgas auf Arsen dargestellte Chlorarsen ist durch überschüssiges Chlor gelb gefärbt; man befreit es davon durch Digestion mit feingepulvertem Arsen und abermalige Destillation.

Das Chlorarsen ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 132° siedet. Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gleich 6,3 gefunden. Mit wenig Wasser bildet es eine syrupdicke Lösung; eine grössere Menge zersetzt es in arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure:

$$AsCl_3 + 3\,HO = AsO_3 + 3\,HCl.$$

Die arsenige Säure verflüchtigt sich als Chlorarsen, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure und Chlornatrium erhitzt. Man wendet dieses Verhalten bei der Untersuchung auf arsenige Säure an, wenn diese mit organischen Stoffen gemischt ist.

Die Zusammensetzung desselben entspricht also der der arsenigen Säure; sie ist nämlich:

1 Aeq. Arsen	75	41,32
3 » Chlor	106,5	58,68
	181,5	100,00.

Verbindungen des Schwefels mit Arsen.

209. Arsen und Schwefel vereinigen sich in sehr verschiedenen Verhältnissen; wir wollen nur die drei wichtigsten dieser Verbindungen anführen.

In der Natur findet man eine rothe (monoklinometrisch) krystallisirte Schwefelverbindung von der Formel AsS_2, welcher keine bekannte Sauerstoffverbindung des Arsens entspricht. Es ist dies also Zweifach-Schwefelarsen; die Mineralogen nennen es Realgar. Man kann es leicht künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Arsen in den erforderlichen Verhältnissen darstellen. Der natürliche Realgar ist krystallisirt; er lässt sich schmelzen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in ganz gleicher Weise verhält sich das durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Arsen mit 2 Aeq. Schwefel dargestellte Schwefelarsen. Gewöhnlich kommt im Handel statt des reinen Zweifach-Schwefelarsens eine etwas schwefelreichere Verbindung vor, welche von schön

orangerother Farbe und glasartigem Bruch ist. Es wird durch Destillation einer Mischung von Arsenkies und Eisenkies bereitet, und in der Malerei angewendet.

Die zweite Verbindung, das Dreifach-Schwefelarsen (AsS_3), entspricht der arsenigen Säure; es findet sich in citrongelben rhombischen Krystallen in der Natur und man nennt es Auripigment oder Rauschgelb. Beim Erhitzen schmilzt dasselbe zu einer rothen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einem rothgelben, ziemlich durchsichtigen Glas, welches nicht wieder krystallinisch zu erhalten ist. Dasselbe lässt sich auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Arsen in dem geeigneten Verhältniss darstellen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von arseniger Säure schlägt sich gleichfalls Dreifach-Schwefelarsen in hellgelben Flocken nieder.

Die letzte, der Arsensäure entsprechende Schwefelverbindung, das Fünffach-Schwefelarsen, AsS_5, erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Arsensäure; es entsteht hierbei nicht sogleich ein Niederschlag, und zuweilen scheidet er sich erst nach mehreren Tagen vollständig ab.

Leichter erhält man Fünffach-Schwefelarsen durch Sättigen einer Lösung von arsensaurem Kali $2KO . AsO_5$ mit Schwefelwasserstoff. Dieses Sauerstoffsalz geht hierdurch in das entsprechende Schwefelsalz $2KS . AsS_5$ über, in welchem das Schwefelkalium die Stelle der Basis und das Fünffach-Schwefelarsen die Stelle der Säure einnimmt; das Schwefelsalz bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Setzt man Chlorwasserstoffsäure zu, so wird das Schwefelkalium unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt und das Fünffach-Schwefelarsen scheidet sich in Gestalt eines gelben Pulvers aus.

Folgende Gleichung stellt diese Zersetzung dar:

$$2KS . AsS_5 + 2HCl = 2KCl + AsS_5 + 2HS.$$

Verbindungen des Bors mit einigen Metalloïden.

Chlorbor: $BoCl_3$.

210. Man erhält diese Verbindung beim Erhitzen von Bor in einem Chlorstrom, oder einfacher, wenn man über ein inniges

Gemenge von Borsäure und Kohle, welches in einer Porcellanröhre zum Glühen erhitzt ist, einen Strom trocknen Chlorgases leitet.

Das Chlorbor ist ein farbloses, an feuchter Luft dicke Nebel bildendes Gas, von 4,035 Dichtigkeit. Es zersetzt sich, sobald es mit Wasser in Berührung kommt, in Chlorwasserstoffsäure und Borsäure; seine Formel entspricht daher derjenigen der Borsäure, wenn man in derselben den Sauerstoff durch eine äquivalente Menge von Chlor ersetzt. 1 Volum dieses Gases enthält $1\frac{1}{2}$ Volum Chlor. Man hat nämlich:

Bor . .	0,375	9,28
$1\frac{1}{2}$ Vol. Chlor . .	3,660	90,72
1 Vol. Chlorbor .	4,035	100,00.

Fluorbor: $BoFl_3$.

211. Erhitzt man in einer Porcellanretorte ein Gemenge von 2 Thln. Flussspath und 1 Thl. geschmolzener Borsäure auf eine sehr hohe Temperatur, so erhält man eine gasförmige Verbindung von Fluor mit Bor. Ein Theil der Borsäure giebt an das Calcium Sauerstoff ab, und das hierdurch freiwerdende Bor vereinigt sich mit dem Fluor; ein anderer Theil der Borsäure bildet mit dem Kalk borsauren Kalk, wie folgende Gleichung darstellt:

$$2\,BoO_3 + 3\,CaFl = BoFl_3 + 3\,CaO\,.\,BoO_3.$$

Das Fluorborgas ist farblos, von erstickendem Geruch und stark saurem Geschmack. Seine Dichtigkeit ist 2,37; es ist in Wasser äusserst leicht löslich und zieht mit solcher Begierde Wasser an, dass es organische Stoffe, ähnlich der concentrirten Schwefelsäure, verkohlt (148.). In Folge dieser grossen Verwandtschaft zu Wasser verbreitet es an der Luft dicke Nebel.

Hinsichtlich seiner Zusammensetzung entspricht das Fluorbor der Borsäure; seine Formel ist $BoFl_3$.

Das Wasser nimmt sein 700- bis 800faches Volum Fluorborgas auf. Man erhält diese Lösung leicht auf folgende Weise: Gleiche Theile von Flussspath und Borax werden zusammengeschmolzen, die erkaltete Masse gepulvert und in einer Glasretorte mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt; es destillirt hierbei die concentrirte Auflösung von Fluorbor in Wasser als saure Flüssigkeit über. Bei Verdünnen mit mehr Wasser wird diese Flüssigkeit zersetzt; es scheidet sich Borsäure ab, und es bildet sich eine eigenthümliche Säure, welche man **Borfluorwasserstoffsäure** nennt. Diese Säure entspricht der Kieselfluorwasserstoffsäure, welche wir sogleich genauer kennen lernen werden.

Borstickstoff: NBo.

211b. Erhitzt man wasserfreien Borax mit seinem doppelten Gewicht Salmiak im Platintiegel zum Glühen, und kocht den Rückstand erst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, zuletzt mit Wasser aus, so hinterbleibt der Borstickstoff als ein weisses leichtes Pulver, das beim Glühen an der Luft sich nicht verändert. Wasserdampf oder Kalihydrat entwickeln aus dem Borstickstoff in der Glühhitze Ammoniak, wobei zugleich Borsäure entsteht. Die Bildung und Zersetzung dieser Verbindung geschieht nach der Gleichung:

$$BoO_3 + NH_3 = NBo + 3\,HO.$$

Verbindungen des Kiesels mit einigen Metalloïden.

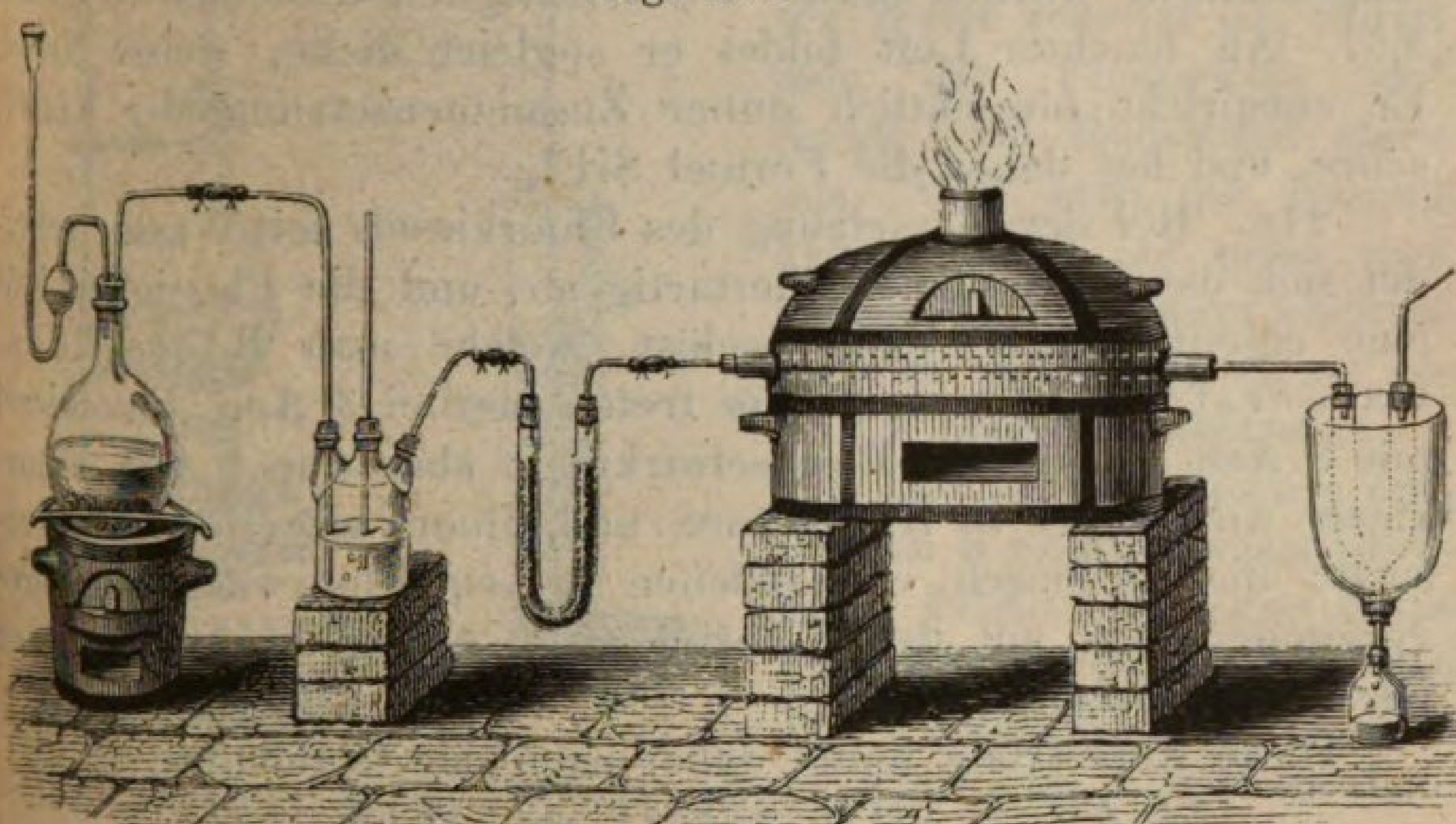
Chlorkiesel: $SiCl_3$.

212. Der Kiesel verbrennt in einem Strom von Chlorgas, beim Erhitzen unter Bildung einer farblosen, flüchtigen Flüssigkeit, zu Chlorkiesel $SiCl_3$. Auf eine leichtere Weise erhält man diese Verbindung durch Glühen eines Gemenges von Kieselsäure und Kohle in einem Strom von trocknem Chlorgas. Das Chlor allein verdrängt selbst bei der höchsten Temperatur nicht den Sauerstoff der Kieselsäure; aber die Zersetzung findet leicht bei Gegenwart von Kohle statt, welche sich mit dem Sauerstoff der Kieselsäure zu Kohlenoxyd vereinigt, während der Kiesel mit dem Chlor in Verbindung tritt. Die Kieselsäure, welche man hierbei anwendet, muss sehr fein zertheilt sein, so wie man sie durch Zersetzung von kieselsaurem Kali durch Säuren erhält, denn selbst der zu einem unfühlbaren Pulver vertheilte Quarz giebt hierbei nur Spuren von Chlorkiesel.

Am besten vermengt man die Kieselsäure innig mit ihrem gleichen Gewicht von Kienruss und setzt so viel Oel dazu, dass ein dicker Teig entsteht, welchen man zu Kugeln formt. Man rollt dieselben in Kohlenpulver, glüht sie in einem verschlossenen Tiegel und bringt sie in die Porcellanröhre, in welcher sie dem Strom von trocknem Chlorgas bei der Glühhitze ausgesetzt wer-

den (Fig. 104). Man sammelt den sich bildenden Chlorkiesel in einer wohl abgekühlten Vorlage, deren Form aus der Zeichnung ersichtlich ist.

Fig. 104.



Der Chlorkiesel scheidet sich hierbei als eine Flüssigkeit ab, gelb gefärbt von beigemengtem Chlor, welches man durch Schütteln mit etwas Quecksilber binden kann, so dass beim Erhitzen der Chlorkiesel rein überdestillirt.

Der Chlorkiesel ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von 1,52 specif. Gewicht, welche bei 59° siedet und an der Luft dicke, saure Nebel ausstösst.

Durch Wasser wird der Chlorkiesel sogleich in Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt; derselbe ist also die der Kieselsäure entsprechende Chlorverbindung, in welcher der Sauerstoff der Säure durch eine äquivalente Menge von Chlor ersetzt ist.

Fluorkiesel: $SiFl_3$.

213. Man erhält diese Verbindung beim Erhitzen einer Mischung gleicher Theile Flussspath und gestossenem Glas mit 6 — 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Die Kieselsäure des Glases tritt ihren Sauerstoff an das Calcium des Flussspathes ab, und das Fluor vereinigt sich mit dem Kiesel zu Fluorkieselgas; der Kalk tritt mit der Schwefelsäure in Verbindung. Wenn man hierbei nur die Kieselsäure des Glases berücksichtigt, so muss die Zersetzung durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$3\ CaFl + SiO_3 + 3\ SO_3 = 3\ (CaO\ .\ SO_3) + SiFl_3.$$

Man nimmt die Operation in einem Glaskolben vor, welcher

zuvor mit der grössten Sorgfalt getrocknet werden muss, weil das Fluorkieselgas äusserst leicht von Wasser zersetzt wird.

Fluorkiesel ist ein farbloses Gas, welches über Quecksilber aufgesammelt werden muss. Die Dichtigkeit desselben ist gleich 3,57. An feuchter Luft bildet er sogleich dicke, weisse Nebel. Er entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung der Kieselsäure, und hat daher die Formel $SiFl_3$.

214. Bei der Zersetzung des Fluorkiesels mit Wasser scheidet sich die Kieselsäure gallertartig ab, und die Flüssigkeit hält eine eigenthümliche Säure gelöst, welche man **Kieselfluorwasserstoffsäure** nennt; es treten hierbei 3 Aeq. Fluorkiesel mit 3 Aeq. Wasser in Wechselwirkung; aber nur 1 Aeq. Fluorkiesel wird dabei in Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt; die hierdurch entstandenen 3 Aeq. Fluorwasserstoffsäure vereinigen sich mit den 2 unzersetzten Aeq. Fluorkiesel zu der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Diese Zersetzung findet daher nach der Gleichung:

$$3\,SiFl_3 + 3\,HO = SiO_3 + 3\,HFl\,.\,2\,SiFl_3$$

statt, und die Formel der Kieselfluorwasserstoffsäure ist hiernach:

$$3\,HFl\,.\,2\,SiFl_3.$$

Bei dem Sättigen der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Basen wird der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure durch eine äquivalente Menge des Metalls ersetzt; mit Kali findet z. B. folgende Umsetzung statt:

$$3\,HFl\,.\,2\,SiFl_3 + 3\,KO = 3\,KFl\,.\,2\,SiFl_3 + 3\,HO.$$

Das Kieselfluorkalium ist also eine Doppelverbindung von Fluorkalium und Fluorkiesel, nach der Formel:

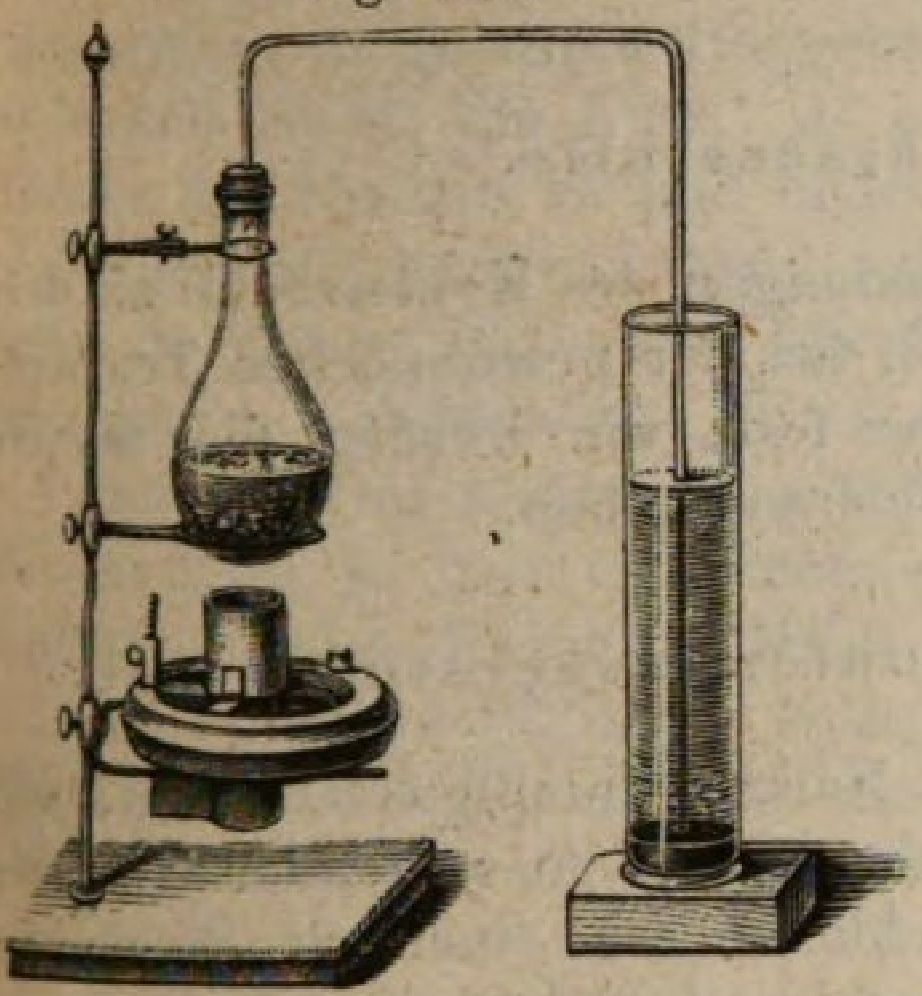
$$3\,KFl\,.\,2\,SiFl_3.$$

Die Kieselsäure, welche sich bei der Zersetzung des Fluorkieselgases durch Wasser ausscheidet, würde bald die Glasröhre verstopfen, wenn man das Ende derselben unmittelbar in Wasser tauchen wollte. Man bringt daher das Ende der Gasleitungsröhre in eine $^1/_2$ Zoll hohe Quecksilberschicht und übergiesst diese hierauf erst mit Wasser, so dass das Gas keine Feuchtigkeit in der Glasröhre antrifft, und sich erst, nachdem es durch das Quecksilber gegangen ist, in dem Wasser zersetzt (Fig. 105).

Man kann den Fluorkiesel auch in einer Glasretorte entwickeln, deren Hals man in einen Kolben mit Wasser in der Weise steckt, dass man den Kolben fortwährend herumdrehen kann, wodurch die Wand stets feucht gehalten wird. Das sehr schwere Fluorkieselgas wirkt auf die Oberfläche des in dem Kolben enthaltenen Wassers und bildet darauf eine Haut von Kiesel-

säure, wodurch die Einwirkung des Wassers auf das Gas bald gehindert würde, wenn man nicht den Kolben häufig umdrehte.

Fig. 105.



Nachdem eine hinlängliche Menge von Fluorkiesel in dieser Weise zersetzt ist, filtrirt man die Flüssigkeit und presst den Rückstand stark aus. Will man die Lösung klarer haben, so muss man sie durch Fliesspapier filtriren, aber es bleibt fast immer etwas Kieselerde suspendirt.

Die in der Lösung enthaltene Kieselfluorwasserstoffsäure bildet eine sehr saure Flüssigkeit, welche mit den Basen unter Bildung von Kieselfluormetallen sich vereinigt; diese sind zum Theil unlöslich, wie z. B. das Kieselfluorkalium. Wir haben diese Eigenschaft zu der Fällung des Kaliums aus seinen Lösungen schon (173.) angewendet.

Verdampft man die Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure mit der gallertartigen Kieselsäure, welche sich bei der Bildung derselben abgeschieden hat, vollständig zur Trockniss, so bleibt kein Rückstand, sondern es entweicht Fluorkiesel und Wasser. Durch den Einfluss der Wärme tritt demnach die umgekehrte Zersetzung von der in der Kälte stattgefundenen wieder ein; man hat jetzt:

$$3\,HFl\,.\,2\,SiFl_3 + SiO_3 = 3\,SiFl_3 + 3\,HO.$$

Verdampft man hierbei die Lösung in einem Gefäss von Glas, so wird dasselbe nicht angegriffen und bleibt vollkommen durchsichtig.

Beim Verdampfen der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure für sich in einem Glasgefäss bleibt auch kein Rückstand, aber die Wand des Gefässes wird stark angegriffen, weil dieselbe die zur vollständigen Umwandlung der Kieselfluorwasserstoffsäure in Fluorkiesel nothwendige Kieselsäure abgeben musste.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit einigen Metalloïden.

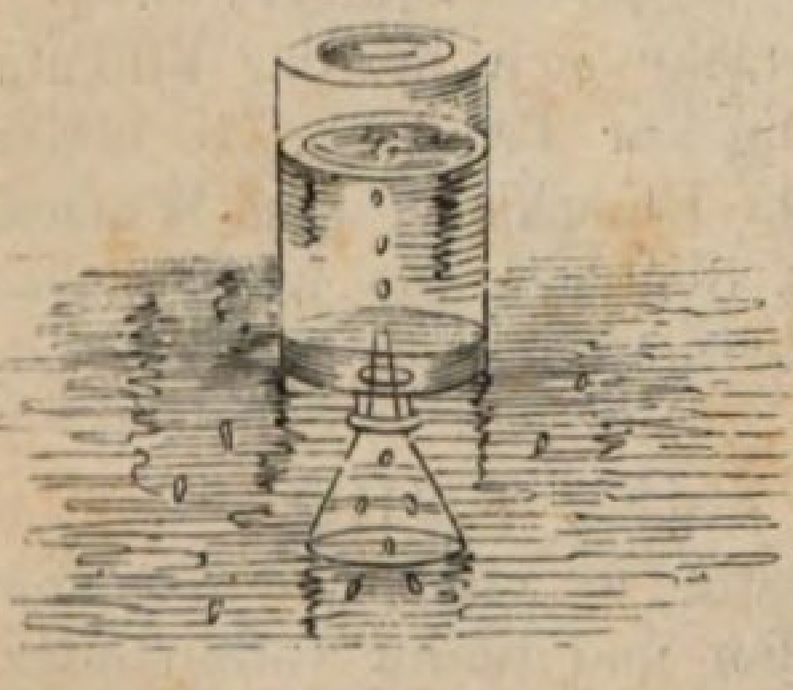
Kohlenwasserstoffe.

215. Es giebt viele Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff; sie sind zum Theil bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, theils flüssig oder fest; wir werden hier nur die gasförmigen Kohlenwasserstoffe beschreiben.

Sumpfgas (leichter Kohlenwasserstoff): C_2H_4.

216. Dieses Gas hat den Namen Sumpfgas erhalten, weil es sich in grosser Menge aus dem Schlamm stehender Gewässer entwickelt. Rührt man den Schlamm mit einem Stock um, so sieht man in dem Wasser Gasblasen aufsteigen, welche man leicht in einer mit Wasser gefüllten und darin umgekehrten Flasche ansammeln kann. Der grösseren Bequemlichkeit halber steckt man einen Trichter in die Oeffnung der Flasche (Fig. 106). Das hierdurch gesammelte Gas ist nicht rein, es enthält Stickstoff und Kohlensäure beigemengt.

Fig. 106.



In reinem Zustand stellt man das Sumpfgas durch Erhitzen einer Mischung von essigsaurem Natron und Kalihydrat, oder Kalkhydrat, in einer kleinen Retorte dar. Gewöhnlich nimmt man ein Gemenge von Kali- und Kalkhydrat, welches man durch Zusatz von gepulvertem Aetzkalk zu einer concentrirten Kalilauge erhält.

Das essigsaure Natron hat die Formel $NaO \,.\, C_4H_3O_3$; in der Hitze zersetzen die starken Basen die Essigsäure unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in Kohlensäure, welche mit den Basen sich vereinigt, und in Kohlenwasserstoffgas, welches entweicht, nach folgender Gleichung:

$$NaO \,.\, C_4H_3O_3 + KO \,.\, HO = NaO \,.\, CO_2 + KO \,.\, CO_2 + C_2H_4.$$

Das Sumpfgas ist ein farbloses und geruchloses Gas, von nur 0,5590 Dichtigkeit. Wegen dieses geringen specif. Gewichts hat es den Namen leichter Kohlenwasserstoff erhalten. Es verbrennt an der Luft mit wenig leuchtender, gelblicher Flamme zu

Wasser und Kohlensäure. Das Wasser löst nur eine sehr kleine Menge dieses Gases auf.

Das leichte Kohlenwasserstoffgas entwickelt sich aus den Steinkohlen, in gewissen Bergwerken, in reichlicher Menge; da es leichter ist als die Luft, so sammelt es sich in den oberen Theilen der Gruben an und bildet, mit der Luft, sehr stark explodirende Mischungen, durch deren Entzündung oft viele Arbeiter ihr Leben verlieren. Die Bergleute nennen das Gas der Steinkohlen: schlagende Wetter.

Dasselbe Gas strömt an einigen Orten in reichlicher Menge aus der Erde, so dass es entzündet werden kann und zu brennen fortfährt (heilige Feuer bei Baku).

217. Man analysirt das Sumpfgas in dem Eudiometer; man bringt z. B. 100 Raumtheile dieses Gases und 300 Raumtheile Sauerstoff hinein: nach dem Durchschlagen des elektrischen Funkens findet man nur noch 200 Raumtheile Gas. Durch Einbringen einer Kugel von feuchtem Kalihydrat nimmt man die Kohlensäure weg, und findet, dass hierbei 100 Raumtheile Sauerstoffgas übrig bleiben. Die 100 Thle. Kohlensäuregas enthalten aber 100 Thle. Sauerstoffgas und 50 Thle. Kohlenstoffdampf; es sind daher 100 Thle. Sauerstoff verschwunden, welche mit dem Wasserstoffgas des Sumpfgases Wasser gebildet haben; es müssen folglich 200 Raumtheile Wasserstoff vorhanden gewesen sein. In 100 Raumtheilen Sumpfgas sind also enthalten:

200 Raumtheile Wasserstoff,
50 „ Kohlendampf.

Diese Zusammensetzung erfährt durch das specif. Gewicht des Gases eine Bestätigung:

2 Vol. Wasserstoff wiegen .	0,1382	25,00
½ » Kohlendampf . . .	0,4145	75,00
1 Vol. Sumpfgas	0,5527	100,00.

Man giebt dem Sumpfgas die Formel: $C_2 H_4$.

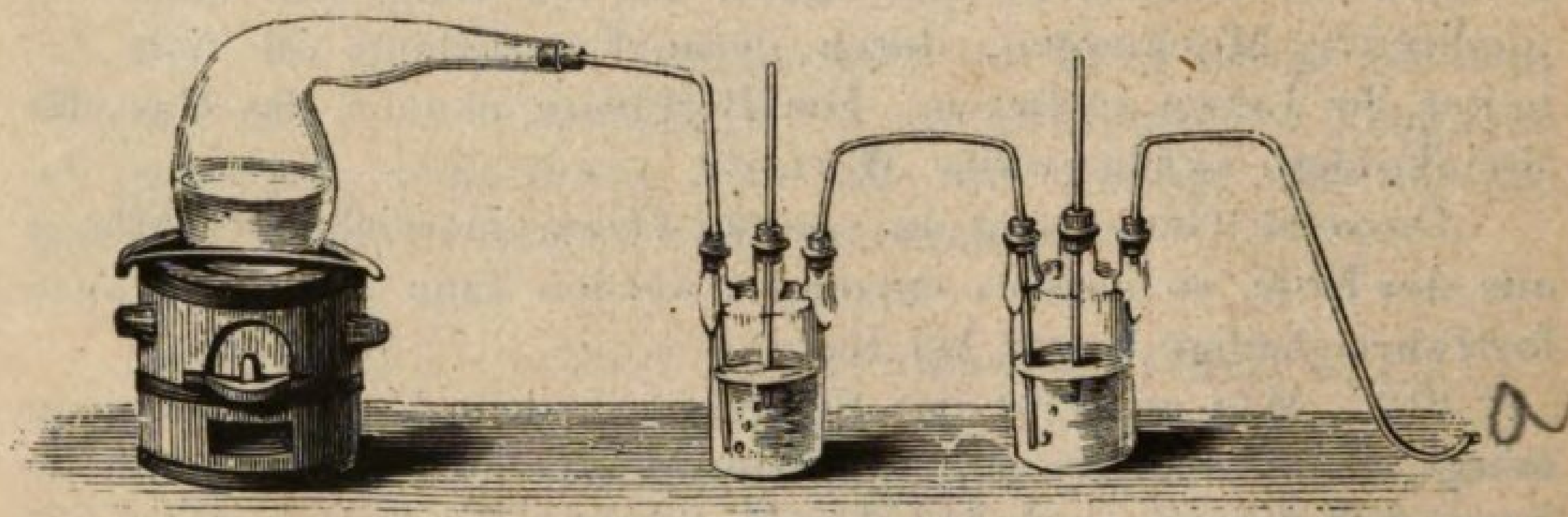
Oelbildendes Gas: $C_4 H_4$.

218. Man stellt dieses Gas durch Erhitzen von 1 Gewichtstheil Alkohol mit 5 oder 6 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure dar. Der Alkohol hat die Formel $C_4 H_6 O_2$, und man kann annehmen, dass durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure demselben 2 Aeq. Wasser entzogen werden, wodurch ölbildendes Gas frei wird:

$$C_4 H_6 O_2 = C_4 H_4 + 2 HO.$$

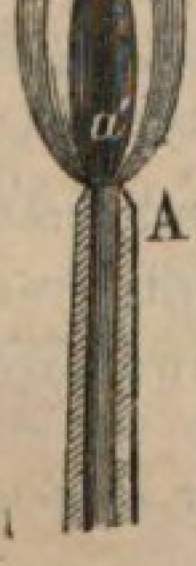
Die Zersetzung ist indessen etwas verwickelter, denn es entweicht gleichzeitig Kohlensäure und schwefelige Säure. Man bringt die Mischung von Alkohol und Schwefelsäure in eine geräumige Retorte (Fig. 107), weil sie gegen das Ende der Operation sich stark aufbläht, und leitet das Gas zuerst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche, hierauf durch eine zweite mit Kalilauge, worin die schwefelige Säure und Kohlensäure zurückgehalten werden. Die Zersetzung geht leichter und ohne Aufblähen vor sich, wenn man die Retorte zum vierten Theil mit Sand füllt.

Fig. 107.



Das ölbildende Gas ist farblos, von 0,9784 Dichtigkeit; es verbrennt an der Luft mit stark leuchtender Flamme. Bei genauerer Betrachtung lassen sich an dieser leicht drei verschiedene Theile unterscheiden. Zündet man den aus der Röhre *A* (Fig. 108) entweichenden Gasstrom an, so kommt der innere Theil desselben *aa'* nicht mit Sauerstoffgas in Berührung und bleibt somit unverbrannt, während in dem Raum *feg* eine theilweise Verbrennung stattfindet, bei welcher hauptsächlich der Wasserstoff verbrennt, der Kohlenstoff aber grossentheils ausgeschieden wird, und von der beim Verbrennen des Wasserstoffs entstehenden Hitze zum Weissglühen gebracht wird. In der äussersten Hülle ist überschüssiger Sauerstoff, wodurch der Kohlenstoff vollständig zu Kohlensäure verbrennt. Dieser Theil der Flamme leuchtet daher nur wenig, ist aber am heissesten.

Fig. 108.



Das ölbildende Gas verbrennt auch beim Erhitzen im Chlorgas; es entsteht hierbei Chlorwasserstoffsäure und Kohle wird abgeschieden. In der Kälte vereinigt es sich mit dem Chlorgas zu einer flüchtigen, ölarti-

gen Flüssigkeit von angenehmem, ätherartigem Geruch. Dieser Eigenschaft verdankt das Gas seinen Namen.

Durch gleichzeitige Anwendung von starkem Druck und niedriger Temperatur gelingt es, das ölbildende Gas zu einer Flüssigkeit zu verdichten, deren Spannung bei 0° etwa 42 Atmosphären beträgt.

Wasser absorbirt etwa $^1/_8$ seines Volums ölbildendes Gas, Alkohol und Aether nehmen etwa ihr doppeltes Volum auf. In reichlicher Menge wird es von wasserfreier Schwefelsäure (oder rauchender Schwefelsäure) absorbirt. Beim Erhitzen zum Glühen zerlegt es sich in Sumpfgas und kohlenreichere theerartige Kohlenwasserstoffe.

Das ölbildende Gas wird auch von concentirter Schwefelsäure absorbirt; verdünnt man die Flüssigkeit hierauf mit Wasser und destillirt, so geht Alkohol über, der auf diese Art wieder aus ölbildendem Gas entstand:

$$C_4H_4 + 2\,HO = C_4H_6O_2.$$

219. Die Analyse des ölbildenden Gases wird in derselben Weise wie die des Sumpfgases ausgeführt, wobei es sich ergiebt, dass 1 Vol. ölbildendes Gas bei der vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas verbraucht, und 2 Vol. Kohlensäure erzeugt; mithin enthält es: 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Kohlendampf:

2 Vol. Wasserstoff wiegen .	0,1382	14,29
1 » Kohlendampf	0,8290	85,71
1 Vol. ölbildendes Gas	0,9672	100,00.

Diese Zahl kommt der durch den Versuch gefundenen (0,9784) sehr nahe.

Man giebt dem ölbildenden Gas die Formel C_4H_4. Das zur Gasbeleuchtung verwendete Gas enthält als wesentlichen Bestandtheil ölbildendes Gas neben viel Sumpfgas und Wasserstoffgas.

Kohlenstickstoff oder Cyan: C_2N oder Cy.

220. Kohlenstoff und Stickstoff bilden eine sehr wichtige Verbindung, das Cyan, welches selbst wieder die Bildung einer grossen Anzahl merkwürdiger Stoffe veranlasst, in welchen es die Rolle eines einfachen Körpers spielt. So bildet das Cyan mit Wasserstoff eine Verbindung, die Cyanwasserstoffsäure, welche der Chlorwasserstoffsäure entspricht, und mit den Metallen vereinigt es sich zu Cyanmetallen, welche den entsprechenden Chlormetallen vollkommen analog zusammengesetzt sind.

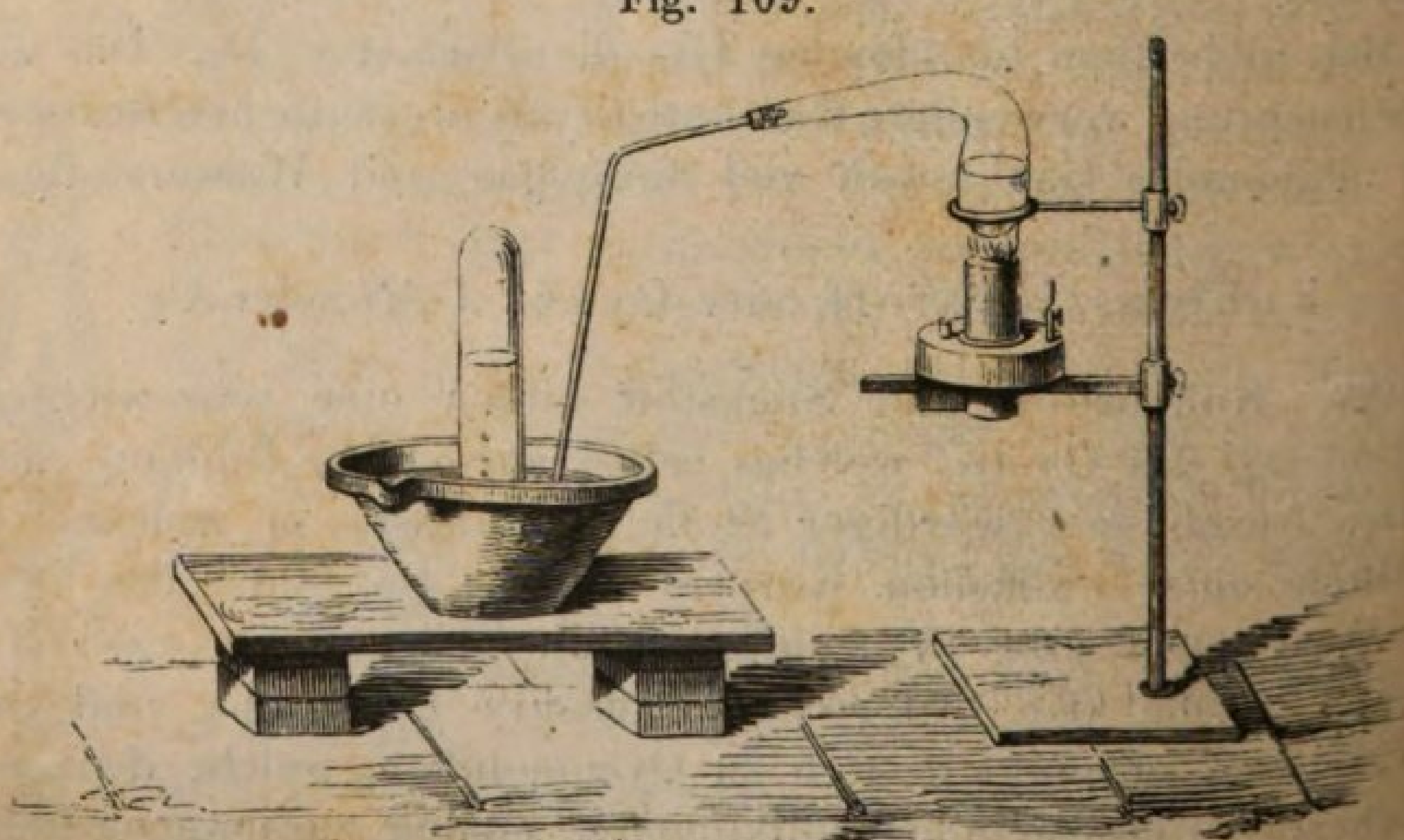
Kohlenstoff und Stickstoff vereinigen sich bei Gegenwart eines Alkalis in sehr starker Hitze unmittelbar mit einander. Erhitzt man in einer Porcellanröhre ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle zum Weissglühen und leitet Stickstoff- oder Ammoniakgas darüber, so entsteht sehr leicht eine ansehnliche Menge von Cyankalium.

Man stellt das Cyankalium im Grossen durch Erhitzen von kohlensaurem Kali mit den durch Glühen thierischer Stoffe, wie Fleisch, Knochen, Horn u. s. w. erhaltenen verkohlten Rückständen dar; dieselben enthalten neben Kohlenstoff eine beträchtliche Menge von Stickstoff, welcher durch Glühen nicht entfernt wird. Beim Zusammenschmelzen dieser stickstoffhaltigen Kohle mit kohlensaurem Kali in eisernen Gefässen vereinigt sich der Kohlenstoff mit dem Stickstoff zu Cyan, das seinerseits mit dem Kalium sich verbindet.

Giesst man in eine concentrirte und warme Lösung von Cyankalium eine warme Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so scheidet sich beim Erkalten Cyanquecksilber in Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhält. Aus dem Cyanquecksilber kann man leicht Cyan oder Cyanwasserstoffsäure darstellen.

Man erhält das Cyan durch Erhitzen von Cyanquecksilber in einer kleinen Retorte, oder in einer ziemlich starken, am einen Ende verschlossenen Röhre, an die ein unter Wasser, oder besser noch unter Quecksilber mündendes Gasleitungsrohr angebracht ist (Fig. 109). Das Cyanquecksilber zerfällt in freies

Fig. 109.



Cyangas und in Quecksilber, welches letztere sich in Form von Tropfen in dem Hals der Retorte abscheidet. Fährt man fort zu erhitzen, bis die Gasentwickelung aufhört, so sieht man in der Retorte eine braune Substanz sich abscheiden, welche genau dieselbe Zusammensetzung wie das Cyan besitzt, und welche aus diesem Grunde Paracyan genannt wurde. Man erhält nicht immer gleich viel von diesem Stoffe, sondern die Menge desselben hängt von der Art, wie man das Cyanquecksilber erhitzt hat, ab; es gelingt indessen niemals, die Entstehung dieses Körpers ganz zu verhindern.

Das Cyan ist ein farbloses Gas, von lebhaftem, eigenthümlichem Geruch, welcher an den des Kirschwassers erinnert. Seine Dichtigkeit ist 1,86. Das Cyangas nimmt bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 4 — 5 Atmosphären den flüssigen Zustand an, oder auch wenn man es bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre auf — 20° abkühlt. Das flüssige Cyan ist farblos, sehr beweglich, von etwa 0,9 specif. Gewicht. Beim Abkühlen auf — 35° erstarrt die Flüssigkeit zu einer eisartigen Masse.

Das Cyan verbrennt, wenn man es anzündet, an der Luft mit sehr charakteristischer, purpurfarbener Flamme unter Freiwerden von Stickstoff zu Kohlensäure.

Wasser löst sein 4- bis 5faches Volum von Cyangas auf, und verliert dasselbe beim Erwärmen wieder leicht. Ueberlässt man die wässerige Lösung von Cyan in einer verschlossenen Flasche sich selbst, so färbt sie sich bald braun und scheidet nach einiger Zeit ein braunes Pulver ab. Das Cyan erleidet dabei unter Aufnahme der Elemente des Wassers eine sehr verwickelte Zersetzung, die wir hier nicht näher verfolgen können. Alkohol löst sein 20- bis 25faches Volum von Cyangas auf.

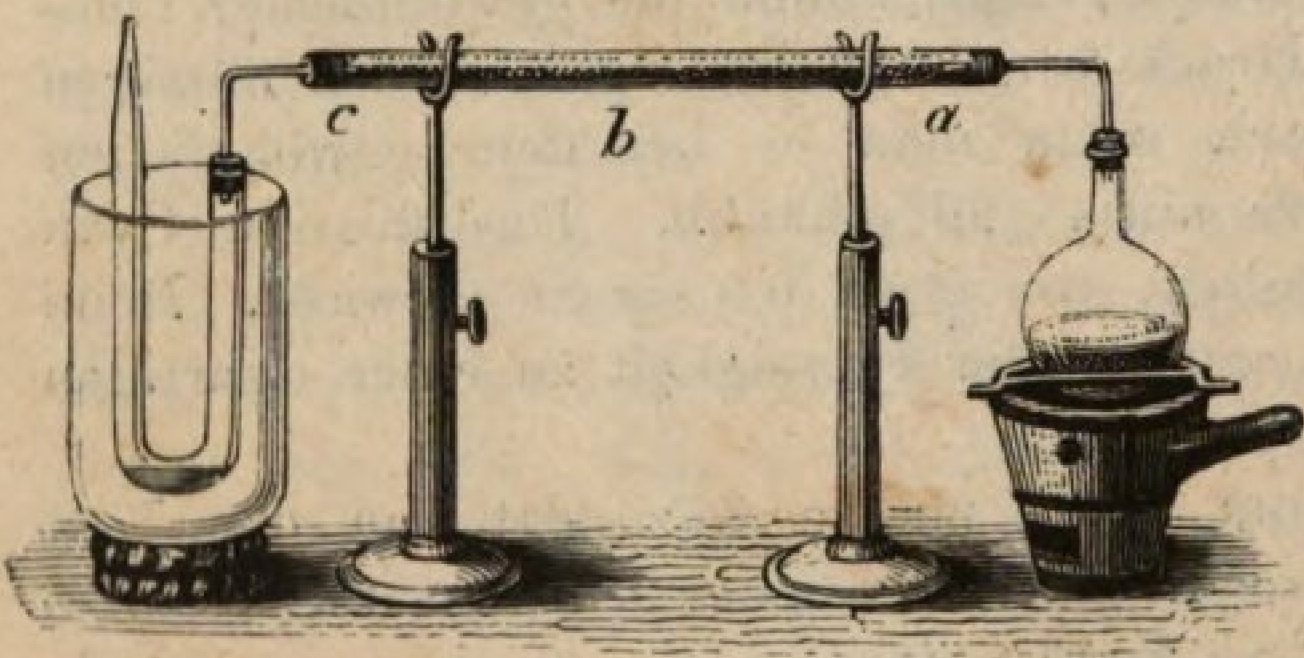
221. Da das Cyan ein brennbares Gas ist und bei seiner Verbrennung zwei leicht zu trennende Verbindungen liefert, so könnte man glauben, es liesse sich leicht in dem Eudiometer analysiren. Lässt man aber in einem Eudiometer ein Gemenge von Cyangas und Sauerstoffgas detoniren, so erhält man immer eine unvollständige Verbrennung. Die Verbrennung geschieht vollständiger, wenn man zu dem Cyangas eine gewisse Menge von Knallgas mischt, welches eine höhere Temperatur erzeugt und nach der Verbrennung wieder vollständig verschwunden ist. Man erhält das Knallgas zu diesem Zweck, wenn man das Wasser mittelst einer elektrischen Batterie zersetzt, und das an beiden Polen frei werdende Gas in einer einzigen Glocke auffängt.

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure): H . C_2N (H Cy).

222. Cyan und Wasserstoff vereinigen sich nicht direct mit einander; man erhält aber die Verbindung beider Stoffe leicht durch Behandlung von Cyanmetallen mit Chlorwasserstoffsäure.

Man kann die Cyanwasserstoffsäure entweder wasserfrei oder im Wasser gelöst darstellen. Zur Darstellung der Cyanwasserstoffsäure in wasserfreiem Zustande zersetzt man Cyanquecksilber durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure in einem kleinen Kolben (Fig. 110), der mit einer Röhre *a b c* in Verbindung steht; die erste Hälfte *a b* dieser Röhre ist mit Marmorstücken, die zweite *b c* mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt. An das Ende der Röhre *a b c* bringt man eine U-förmige Röhre und umgiebt sie mit einer Kältemischung. Durch die Chlorwasserstoffsäure wird das Cyanquecksilber zersetzt:

Fig. 110.



$$\text{Hg Cy} + \text{HCl} = \text{Hg Cl} + \text{H Cy};$$

es entweicht Cyanwasserstoffsäure in Gasform, welche indessen Chlorwasserstoffsäure und Wasserdampf mit sich in die Röhre *a b c* nimmt. Die Chlorwasserstoffsäure zersetzt den kohlensauren Kalk (Marmor) unter Freiwerden von Wasser und Kohlensäure zu Chlorcalcium:

$$\text{CaO} . \text{CO}_2 + \text{HCl} = \text{CaCl} + \text{CO}_2 + \text{HO}.$$

Die Cyanwasserstoffsäure ist nur eine sehr schwache Säure, welche auf kohlensauren Kalk keine Wirkung besitzt. In die zweite Hälfte der Röhre kommt daher ein Gemenge von Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure und Wasser; das darin befindliche Chlorcalcium nimmt den Wasserdampf auf, und lässt die Cyanwasserstoffsäure und die Kohlensäure in die U-förmige Röhre treten, in welcher sich die Cyanwasserstoffsäure, in Folge der Abkühlung, verdichtet, während die Kohlensäure in die Luft austritt.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei — 15° fest wird, und bei + 26°,5 siedet. Durch das Verdampfen an freier Luft erzeugt diese Flüssigkeit

einen hinlänglichen Kältegrad, um den zurückbleibenden Theil zum Erstarren zu bringen. Das specif. Gewicht der flüssigen Säure beträgt 0,697; ihre Dampfdichte ist 0,947. Sie besitzt einen sehr durchdringenden Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert.

Cyan und Wasserstoff sind in der Cyanwasserstoffsäure in der nämlichen Weise wie Chlor und Wasserstoff in der Chlorwasserstoffsäure mit einander verbunden; 1 Volum Cyanwasserstoffsäure enthält nämlich $\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff mit einander ohne Condensation verbunden.

Es ist nämlich:

$\frac{1}{2}$ Dichtigkeit des Wasserstoffs	0,0346
$\frac{1}{2}$ Dichtigkeit des Cyans . . .	0,9300
	0,9646.

Der directe Versuch ergab die Dichtigkeit des Cyanwasserstoffgases zu 0,947.

223. Die flüssige Cyanwasserstoffsäure muss in zugeschmolzenen Glasröhren, die man auf die bei der schwefeligen Säure (142.) beschriebene Weise füllt, aufbewahrt werden; sie hält sich aber nicht lange ohne Veränderung, schon nach einigen Tagen bräunt sich die Flüssigkeit und scheidet ein braunes Pulver ab. Die sehr verwickelte chemische Zersetzung, welche hierbei stattfindet, ist nur sehr unvollkommen bekannt.

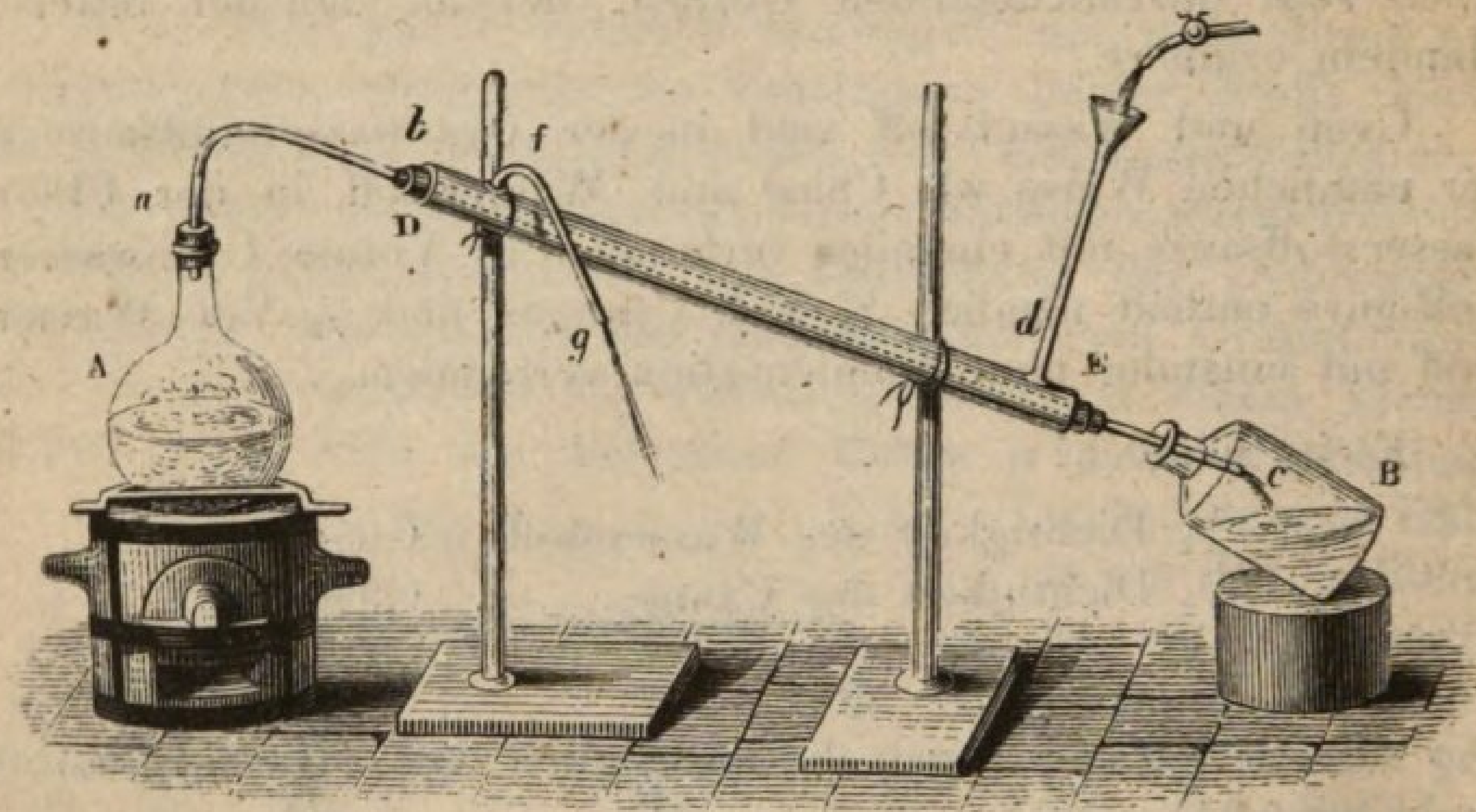
Die Cyanwasserstoffsäure, welche man gewöhnlich **Blausäure** nennt, ist eines der heftigsten Gifte, die man kennt. Ein Tropfen davon tödtet einen Hund, wenn man ihn in den Mund desselben bringt; eben so giftig ist aber die Blausäure, wenn sie durch eine Wunde in der Haut unmittelbar mit dem Blut in Berührung kommt. Der Tod erfolgt fast augenblicklich. Man muss daher mit diesem Körper sehr vorsichtig sein und sich namentlich hüten, die Dämpfe desselben einzuathmen.

Die Cyanwasserstoffsäure mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Man bereitet die wässerige Lösung derselben in den Apotheken häufig zu medicinischen Zwecken.

Zur Darstellung von wässeriger Cyanwasserstoffsäure übergiesst man in einem Kolben 10 Thle. Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz), eine Doppelverbindung von Cyaneisen und Cyankalium, mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die man vorher mit 40 Thln. Wasser verdünnt hat. An dem Kolben *A* bringt

man ein gebogenes Glasrohr an (Fig. 111), welches man in ein Kühlrohr *D E* steckt, in welchem eine Glasröhre *b c* fortwährend

Fig. 111.



mit kaltem Wasser umgeben ist, indem dieses durch *d* zufliesst und bei *g*, nachdem es sich erwärmt hat, wieder abfliesst. Die Vorlage *B* ist durch kaltes Wasser sorgfältig abgekühlt. Man erhitzt über Kohlenfeuer, bis die Flüssigkeit zu stossen beginnt, und fängt die übergehende Cyanwasserstoffsäure in der Vorlage auf. In dieselbe hat man, je nachdem man concentrirtere oder verdünntere Säure darstellen will, mehr oder weniger Wasser gebracht. Es ist stets zweckmässig, in dieser Flüssigkeit den Gehalt an Cyanwasserstoffsäure zu bestimmen, was leicht dadurch geschieht, dass man ein bestimmtes Volum derselben abmisst, und dasselbe mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt; es entsteht ein Niederschlag von Cyansilber, aus dessen Gewicht man leicht die Menge von Cyanwasserstoffsäure, welche in der angewendeten Flüssigkeit enthalten war, berechnen kann. Die Lösung der Cyanwasserstoffsäure in Wasser zersetzt sich sehr schnell, und sie muss daher stets kurze Zeit bevor man sie anwenden will, bereitet sein. Versetzt man dieselbe aber mit einem Tropfen von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so kann man sie beliebig lange aufbewahren, ohne dass sie eine Veränderung erleidet.

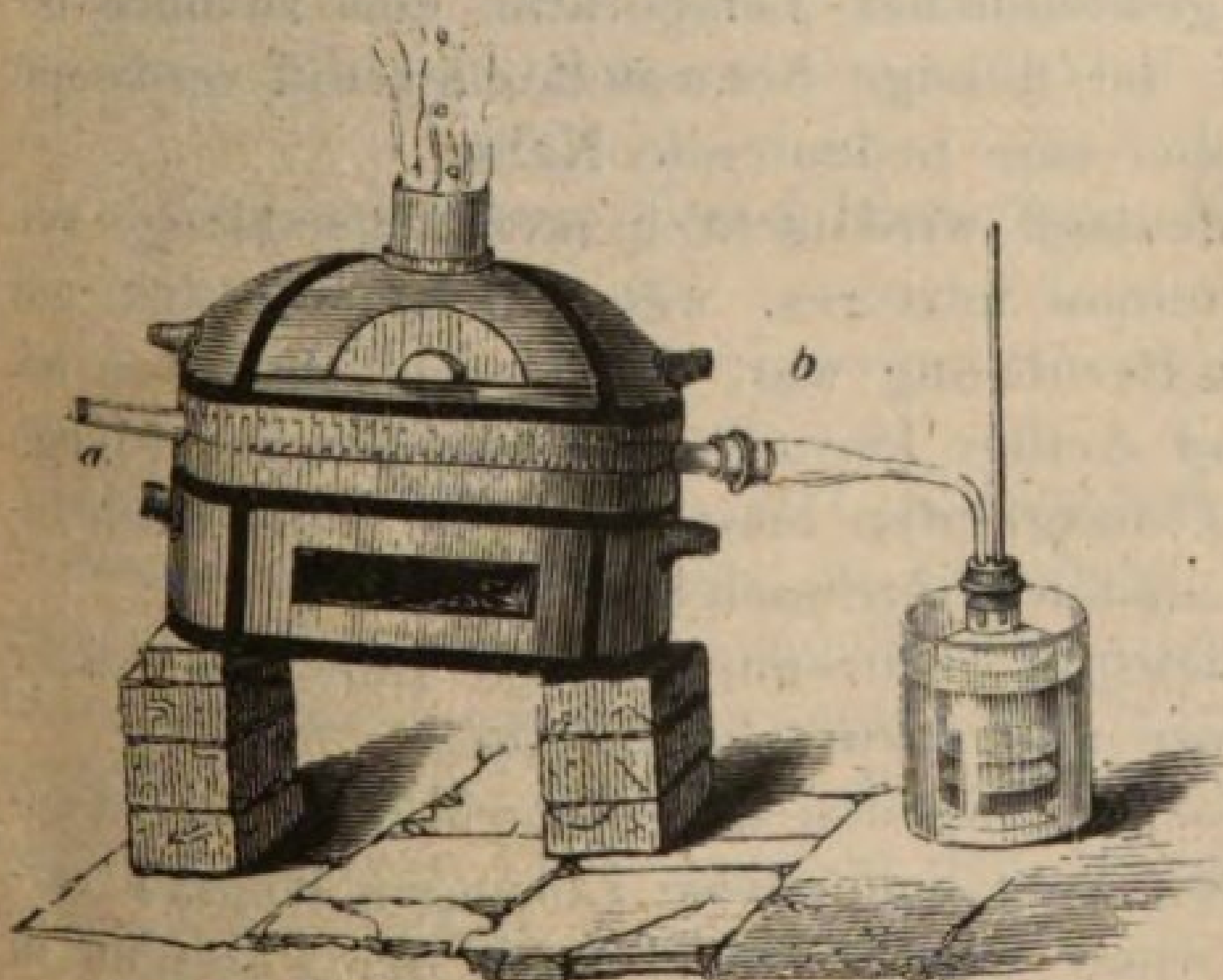
Schwefelkohlenstoff: CS_2.

224. Erhitzt man ein Gemenge von Schwefel und Kohle in einem offenen Gefäss, so vereinigen sie sich nicht mit einander,

sondern der Schwefel verflüchtigt sich, bevor die Temperatur erreicht ist, in welcher Schwefel und Kohlenstoff sich verbinden. Wenn aber Kohle in einem Porcellanrohr zum Glühen erhitzt und Schwefel in Dampfform durchgeleitet wird, so verbrennt die Kohle in dem Schwefeldampf wie in dem Sauerstoffgas. Beim Verbrennen der Kohle im Sauerstoff entsteht Kohlensäure CO_2, beim Verbrennen im Schwefeldampf die entsprechende Schwefelverbindung, der Schwefelkohlenstoff CS_2; bei unzureichendem Sauerstoff bildet sich auch Kohlenoxyd, während bei der Verbindung des Schwefels mit der Kohle sich stets der nämliche Schwefelkohlenstoff bildet, in welchem Verhältniss auch beide Stoffe zusammenkommen mögen, so dass es noch nicht gelungen ist, schwefelärmere Verbindungen des Kohlenstoffs hervorzubringen.

Zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs füllt man ein Porcellanrohr mit kleinen Kohlenstücken an, und legt es etwas geneigt in einen langen Ofen (Fig. 112). Das Ende *a* der Röhre wird durch einen Kork verschlossen; es steht so weit aus dem Ofen hervor, dass der Kork nicht anbrennen kann; das andere Ende *b* ist mit einem gebogenen Vorstoss versehen, dessen Spitze ganz wenig unter die Oberfläche des vorgeschlagenen Wassers taucht. Nachdem die Röhre zum Glühen erhitzt ist, trägt man bei *a* ein Stück Schwefel ein und verschliesst sogleich die Oeffnung wieder mit dem Kork. Der Schwefel schmilzt, fliesst in der geneigten Röhre gegen *b* zu und kommt daselbst mit immer heisseren Stellen in Berührung, so dass er sich in Dampf verwandelt und mit der glühenden Kohle sich zu Schwefelkohlenstoff vereinigt, welcher sich in dem Vorstoss verdichtet und in Form ölartiger Tropfen in dem vorgelegten Wasser zu Boden sinkt. Lässt die Dampfentwickelung nach, so bringt man ein neues Stück Schwefel zu, und fährt damit fort, bis die Kohle in der Röhre zum grossen Theile verschwunden ist.

Fig. 112.



Der Schwefelkohlenstoff sammelt sich in der Vorlage als eine ölartige Schicht an; er ist noch nicht rein, sondern erhält stets mehr oder weniger überschüssigen Schwefel gelöst, wovon man ihn leicht durch Destillation aus einer Retorte, die man im Wasserbade erhitzen kann, befreit. Der Schwefel bleibt hierbei in der Retorte zurück, und der Schwefelkohlenstoff geht als farblose Flüssigkeit über, welche durch Stehenlassen mit Chlorcalcium und abermalige Destillation in trocknen Gefässen von beigemengtem Wasser befreit wird.

225. Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende und sehr bewegliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch. Beim Einathmen bewirkt er, ähnlich wie Aether oder Chloroform, Betäubung. Seine Dichtigkeit beträgt

bei 0° 1,293

und bei 15° 1,271.

Er siedet bei 48° unter gewöhnlichem Luftdruck, und sein Dampf hat daher schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich bedeutende Spannkraft; der flüssige Schwefelkohlenstoff verdampft rasch und erzeugt dabei eine bedeutende Kälte.

Der Schwefelkohlenstoff wird nicht in merklicher Menge von Wasser gelöst, doch nimmt letzteres, wenn es längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff in Berührung war, den Geruch desselben an. Absoluter Alkohol und Aether lösen ihn in unbegrenzter Menge auf, denn diese drei Flüssigkeiten lassen sich in jedem beliebigen Verhältniss mit einander vermischen.

Der Schwefelkohlenstoff verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefeliger Säure.

Schwefel und Phosphor werden in grosser Menge von Schwefelkohlenstoff aufgelöst; lässt man diese Lösungen langsam verdunsten, so scheidet sich der Schwefel oder der Phosphor in regelmässigen Krystallen ab. Wie wir (63.) gesehen haben, erhält man den Schwefel hierbei in derselben Form krystallisirt, wie er sich in der Natur vorfindet.

Auch Jod wird in bedeutender Menge von Schwefelkohlenstoff aufgenommen, durch eine Spur von Jod färbt er sich rosenroth, mit mehr Jod erhält man eine intensiv violettrothe Lösung.

Die Formel des Schwefelkohlenstoffs entspricht genau der Formel der Kohlensäure, und wie die Kohlensäure sich mit Metalloxyden (RO) zu kohlensauren Salzen $RO \cdot CO_2$ vereinigt, so verbindet sich der Schwefelkohlenstoff mit den Einfach-Schwe-

felmetallen RS zu wahren Salzen RS . CS_2, welche häufig mit den entsprechenden Sauerstoffsalzen isomorph sind.

Dieser Eigenschaft halber hat man den Schwefelkohlenstoff auch Sulfokohlensäure, und die Verbindungen desselben mit den Schwefelmetallen sulfokohlensaure Salze (Sulfocarbonate) genannt.

Der Schwefelkohlenstoff wird jetzt in bedeutender Menge zum Vulcanisiren des Kautschuks angewendet. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf, mischt ihn mit 2 bis 3 Proc. Chlorschwefel, und lässt Kautschukplatten eine Minute lang in der Mischung liegen, worauf man sie herausnimmt und durch Verdunsten den Schwefelkohlenstoff entfernt. Der Kautschuk nimmt hierbei bis 15 Proc. Schwefel auf und erhält dadurch eine gleichförmige und bedeutende Elasticität bei allen Temperaturen, eine Eigenschaft, durch welche der sogenannte vulcanisirte Kautschuk zu seinen Vortheil sich auszeichnet.

Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff.

226. Obgleich Chlor und Kohlenstoff sich unter keinen Umständen direct vereinigen, so kann man doch mehrere Verbindungen dieser beiden Elemente darstellen. Man erhält dieselben meistens durch Einwirkung von Chlorgas auf Kohlenwasserstoff, wobei ein Theil des Chlors sich mit Wasserstoff vereinigt, ein anderer Theil dagegen den Wasserstoff in der Verbindung mit Kohlenstoff ersetzt.

Leitet man Chlorgas und ölbildendes Gas ($C_4 H_4$) zusammen, so vereinigen sie sich zu einer ölartigen Flüssigkeit von der Formel $C_4 H_4 Cl_2$. Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas (welche man durch Erhitzen oder das Sonnenlicht unterstützt) verwandelt sich diese Flüssigkeit in farblose Krystalle von Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_3$, während eine grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure entweicht:

$$C_4 H_4 Cl_2 + 8 Cl = 2 C_2 Cl_3 + 4 H Cl.$$

Der hierdurch erhaltene Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff zeigt einen camphorartigen Geruch; sein specif. Gewicht ist etwa 2,0; er schmilzt bei 160° und siedet bei 180°. Er verdampft indessen

schon bei gewöhnlicher Temperatur in ansehnlicher Menge. In Wasser ist er unlöslich, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Man hat ihn neuerdings als Heilmittel angewendet.

Leitet man die Dämpfe des Anderthalbfach-Chlorkohlenstoffs durch eine mit Porcellanscherben gefüllte und zum Glühen erhitzte Porcellanröhre, so zerfällt er in Einfach-Chlorkohlenstoff $C\,Cl$ und Chlor. Dieselbe Verbindung erhält man aus dem Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff beim Erwärmen mit Phosphor, Schwefel oder einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Es entwickelt sich hierbei Schwefelwasserstoffgas und Chlorkalium scheidet sich ab:

$$C_2\,Cl_3 + KS.HS = 2\,CCl + KCl + HS + S.$$

Der Einfach-Chlorkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von 1,62 specif. Gewicht, die bei 122° siedet. In Wasser ist sie unlöslich; Alkohol und Aether lösen sie leicht.

Den Zweifach-Chlorkohlenstoff $C\,Cl_2$ endlich erhält man, indem man in einem Strom von trocknem Chlorgas Schwefelkohlenstoff verdampft und das Gemenge durch eine mit Porcellanscherben gefüllte, zum Glühen erhitzte Porcellanröhre leitet. Beim Abkühlen der Dämpfe, welche der Glühhitze ausgesetzt waren, verdichtet sich ein Gemenge von Zweifach-Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel, welchen letzteren man durch Schütteln mit Kalilauge zerstört. Der Zweifach-Chlorkohlenstoff hinterbleibt hier als eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,56 specif. Gewicht, die bei 77° siedet. Sie wird nicht von Wasser, leicht von Alkohol oder Aether gelöst.

Dieselbe Verbindung bildet sich beim Zusammenbringen von Sumpfgas mit überschüssigem Chlorgas im Sonnenlicht:

$$C_2\,H_4 + 8\,Cl = 2\,C\,Cl_2 + 4\,H\,Cl.$$

Richtiger verdoppelt man die Formeln aller dieser Verbindungen; es entsteht nämlich:

der Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff $C_4\,Cl_6$ aus $C_4\,H_4\,Cl_2$,
der Einfach-Chlorkohlenstoff . . . $C_4\,Cl_4$ aus $C_4\,Cl_6$,
der Zweifach-Chlorkohlenstoff . . $C_2\,Cl_4$ aus $C_2\,H_4$.

Zweiter Theil.

Die Metalle.

227. Wir haben (55.) gesehen, dass die Metalle einfache Stoffe, von eigenthümlichem Glanz, welchen man Metallglanz nennt, und gute Leiter der Wärme und Elektricität sind. Es ist indessen zu bemerken, dass ihnen diese Eigenschaften nur dann zukommen, wenn sie compacte Massen bilden, während sie in sehr fein zertheiltem Zustand keinen Metallglanz zeigen, sondern graue oder schwarze Pulver bilden, die die Wärme nur wenig leiten. Es genügt gewöhnlich, sie zwischen zwei harten Körpern zu pressen (z. B. mit dem Polirstahl), um den Metallglanz hervortreten zu lassen; in allen Fällen zeigt sich der Metallglanz, wenn das Pulver zum Schmelzen erhitzt wird.

Man hat die Metalle in zwei Hauptgruppen eingetheilt. In die erste Abtheilung rechnet man die mit der grössten Affinität zu Sauerstoff begabten Metalle. Diese Metalle besitzen ein specif. Gewicht unter 5,0 und erhalten daher den Namen leichte Metalle. Es gehören hierher:

Kalium,	Zirconium,
Natrium,	Thorium,
Lithium,	Cerium,
Barium,	Lanthan,
Strontium,	Didym,
Calcium,	Yttrium,
Magnesium,	Erbium,
Glycium,	Terbium.
Aluminium,	

Die Mehrzahl dieser Metalle besitzt so grosse Affinität zu Sauerstoff, dass sie sich schon in der Kälte mit dem Sauerstoff der Luft vereinigen und Oxyde bilden. Es ist klar, dass diese in metallischem Zustand keine Anwendung in den Gewerben fin-

den können; dagegen werden sie in ihren Verbindungen mit den Metalloïden häufig in den Gewerben angewendet, wenigstens wenn sie in ansehnlicher Menge in der Natur vorkommen und ihre Gewinnung aus den Rohstoffen, in welchen sie sich finden, nicht zu kostspielig ist. Wir werden bald sehen, dass Kalium, Natrium, Barium, Calcium, Strontium, Magnesium und Aluminium eine Menge durch ihre Anwendungen sehr wichtiger Verbindungen liefern. Die übrigen der vorher angeführten Metalle haben bis jetzt keine nützliche Anwendung gefunden, und bieten daher nur ein wissenschaftliches Interesse dar.

Zweite Abtheilung. — Metalle, welche zu Sauerstoff weniger Verwandtschaft besitzen, und daher bei der gewöhnlichen Temperatur keine Veränderung an der Luft erleiden. Ihr specif. Gewicht ist grösser als 5,0, und man nennt sie daher im Gegensatz zu den vorhergehenden schwere Metalle. Es gehören hierher:

Mangan,	Zinn,
Eisen,	Titan,
Chrom,	Tantal,
Kobalt,	Niobium,
Nickel,	Antimon,
Wolfram,	Uran,
Molybdän,	Silber,
Vanadin,	Gold,
Zink,	Platin,
Kadmium,	Rhodium,
Kupfer,	Iridium,
Blei,	Palladium,
Wismuth,	Ruthenium,
Quecksilber,	Osmium.

Diese Abtheilung enthält sehr viele Glieder, welche aber eine wirkliche Anwendung in den Gewerben nur dann finden können, wenn sie mehreren Bedingungen Genüge leisten, was nur bei einem Theil der Fall ist. Zwei wesentliche Bedingungen sind z. B. eine gewisse Dehnbarkeit und Zähigkeit, weil es ohne diese unmöglich wäre, sie zu bearbeiten und in geeignete Form zu bringen. Diese Eigenschaften müssen sogar in ziemlich hohem Grade vorhanden sein, damit die Bearbeitung des Metalles nicht zu kostspielig sei. Die Erze, aus denen man die Metalle gewinnt, müssen ferner nicht zu selten vorkommen und ihre Behandlung nicht zu umständlich sein, weil sonst das Metall einen zu hohen Handelswerth erhalten würde, und es nur

ausnahmsweise für diejenigen Zwecke angewendet würde, für welche es nicht durch andere, wohlfeilere Metalle ersetzt werden kann. Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt zeigen im metallischen Zustand sehr ähnliche Eigenschaften; da nun das Eisen in der Natur viel reichlicher vorkommt, und ausserdem leichter aus den Erzen sich gewinnen lässt, als die anderen von diesen Metallen, so wird es natürlich diesen vorgezogen, da es zu denselben Anwendungen dienen kann. Das Mangan oxydirt sich und verändert sich an feuchter Luft viel leichter als das Eisen, was Grund genug ist, dieses vorzuziehen. Nickel und Kobalt sind dagegen weniger leicht oxydirbar als Eisen; sie besitzen eine der des Eisens ähnliche Dehnbarkeit und Festigkeit und würden daher letzteres Metall sehr häufig ersetzen können, wenn sie wohlfeiler dargestellt werden könnten.

Die spröden Metalle haben im metallischen Zustand keine Anwendung; häufig verbindet man sie mit dehnbaren Metallen, und erhält hierdurch Legirungen von besonderen physikalischen Eigenschaften.

Folgende Metalle sind hinlänglich dehnbar, um im metallischen Zustande angewendet werden zu können:

Mangan,	Blei,
Eisen,	Zinn,
Kobalt,	Silber,
Nickel,	Gold,
Zink,	Platin,
Kadmium,	Palladium,
Kupfer,	Iridium.

Einige dieser Metalle haben noch keine technische Anwendung gefunden, weil ihre Erze zu selten und umständlich zu behandeln sind, oder weil sie vor anderen, wohlfeiler darstellbaren Metallen keinen Vorzug besitzen.

Vorkommen der Metalle in der Natur.

228. Die Metalle finden sich in der Natur auf verschiedene Weise; einige kommen in unverbundenem Zustand vor, oder, wie man sagt, gediegen. Hierzu gehören alle diejenigen, welche eine sehr geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen und sich durch atmosphärische Einflüsse nicht verändern, wie Gold, Platin, Rhodium, Iridium, Palladium, Silber, Quecksilber, Wismuth. Viele andere finden sich verbunden mit Sauerstoff, Schwefel oder Arsen, wie Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Zink, Kadmium, Kupfer, Blei, Wis-

muth, Quecksilber, Zinn, Titan, Antimon, Uran, Silber. Einige der letzteren Metalle kommen als unlösliche Salze, besonders als kohlensaure und kieselsaure Salze vor. Die Metalle der ersten Abtheilung, welche bekanntlich durch ihre grosse Verwandtschaft zu Sauerstoff ausgezeichnet sind, finden sich in der Natur gleichfalls in der Form von Salzen, besonders im unlöslichen Zustand, als kohlensaure oder kieselsaure Salze. Einige derselben kommen aber auch in der Form löslicher Salze vor, und man findet sie alsdann im Meerwasser oder in Mineralquellen.

229. Bevor wir zur näheren Beschreibung der einzelnen Metalle übergehen, wollen wir die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben und ihrer hauptsächlichsten Verbindungen gedrängt angeben. Wir werden uns alsdann bei der Beschreibung der einzelnen Metalle um so kürzer fassen können.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

230. Von den physikalischen Eigenschaften haben wir die Undurchsichtigkeit, den Glanz, die Farbe, Krystallisation, Dehnbarkeit und Sprödigkeit, und die Festigkeit näher zu betrachten.

231. Undurchsichtigkeit. Die Metalle sind im hohen Grade undurchsichtig, und lassen selbst in der Form äusserst dünner Blättchen kein Licht durch. Das Gold kann man indessen in so dünnen Blättchen darstellen, was bei den Goldschlägern geschieht, dass eine ansehnliche Menge Licht von grüner Farbe hindurchdringt. Die eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften dieses Lichtes zeigen, dass es in der That durch das Metall gelassen wird, und nicht etwa durch feine Spalten gegangen ist, welche bei dem Schlagen des Goldes entstehen konnten.

232. Glanz. Die durch Schlagen oder Schmelzen zu Stücken vereinigten Metalle zeigen einen eigenthümlichen, schwierig zu beschreibenden Glanz, welcher allgemein bekannt ist. Vertheilt man die Metalle äusserst fein, schlägt man sie z. B. durch chemische Mittel aus Lösungen nieder, so verschwindet dieser Glanz; er kommt aber beim Reiben des Niederschlags mit einem Polirstahl, oder überhaupt mit einem harten, glatten Körper sogleich wieder zum Vorschein.

233. Farben der Metalle. Die Mehrzahl der Metalle besitzt im pulverförmigen Zustand eine mehr oder weniger tief graue Farbe; sind sie dichter und polirt, so wird ihre Farbe weisser. Einige Metalle haben indessen eine entschieden ausgesprochene Farbe, so ist z. B. das Kupfer roth und das Gold gelb gefärbt. Die Legirungen weisser oder grauer Metalle unter sich sind selbst wieder weiss oder grau gefärbt, diejenigen, in welchen ein gefärbtes Metall vorhanden ist, nähern sich in der Färbung der Farbe dieses Metalls, wenn es in ansehnlicher Menge vorhanden ist. So hat die aus $^2/_3$ Kupfer und $^1/_3$ Zink bestehende Legirung, das Messing, eine schön gelbe Farbe, und die aus 9 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zinn bestehende Bronce zeigt gleichfalls eine gelbe Farbe. Das Metall der Spiegel in den Fernröhren ist aus 67 Kupfer und 33 Zinn zusammengesetzt, und von ziemlich weisser Farbe.

234. Krystallisation der Metalle. Alle Metalle besitzen die Fähigkeit zu krystallisiren, es ist aber nicht immer leicht, sie in die hierzu nothwendigen Bedingungen zu versetzen. Die in der Natur gediegen vorkommenden Metalle findet man häufig in wohl ausgebildeten Krystallen, namentlich Gold, Silber und Kupfer.

Die krystallinische Structur der Metalle ist von grossem Einfluss auf die Festigkeit derselben; ist die Neigung zur Krystallisation entschieden ausgesprochen, so besitzt das Metall gewöhnlich nur geringe Festigkeit, oder es ist meistens brüchig.

Fast alle Metalle, welche nach stattgehabter Schmelzung langsam erkalten, zeigen im Inneren oder auf ihrer Oberfläche Spuren von Krystallisation; aber ihr Gefüge ändert sich je nach der Behandlungsweise, der man sie unterwirft, bedeutend. Beim Schlagen mit dem Hammer oder dem Auswalzen derselben werden ihre Theilchen in bestimmter Lage zu beharren gezwungen, wodurch ihre physikalischen Eigenschaften sich bedeutend, und häufig auf eine für die technische Anwendung günstige Weise ändern.

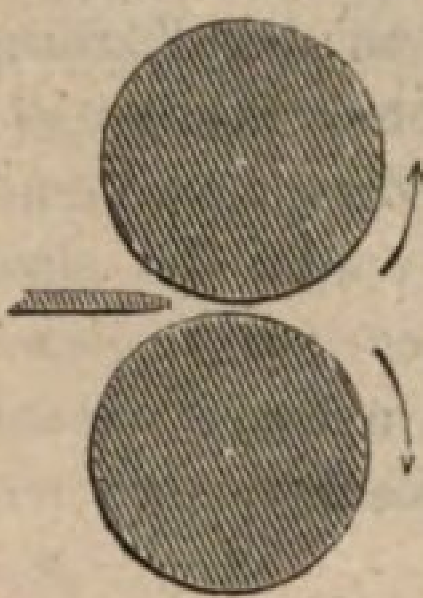
Am häufigsten krystallisiren die Metalle in regulären Octaëdern oder in Würfeln, Antimon und Wismuth krystallisiren indessen in Rhomboëdern.

236. Dehnbarkeit der Metalle. Schlägt man mit dem Hammer auf ein Metall, so sieht man bei einigen, dass sie sich zu Blättchen ausdehnen, andere dagegen zerspringen in Stücke; die ersteren nennt man dehnbare oder hämmerbare, die anderen spröde Metalle.

Die Metalle bringt man entweder durch Schlagen mit dem Hammer oder durch Auswalzen in die Form dünner Platten.

Das Walzwerk besteht aus zwei horizontal über einander liegenden Metallcylindern, welche sich mit gleicher Geschwindigkeit in der durch die Pfeile (Fig. 113) angezeigten Richtung um ihre Achsen drehen. Ihre Achsen können einander genähert, oder weiter von einander entfernt werden; hat man sie aber einmal festgestellt, so bleiben sie in der nämlichen Entfernung von einander. Man nimmt den Zwischenraum zwischen den beiden Cylindern etwas kleiner als die Dicke, welche man der Platte geben will. Man steckt hierauf das Metallstück, welches man, um es zwichen die Cylinder bringen zu können, vorn etwas zugespitzt hat, in den Zwischenraum; die einmal von den Cylindern eingeschlossene Platte muss dann der Bewegung derselben folgen, und kann hierbei nur die der Entfernung der beiden Cylinder entsprechende Dicke behalten. Man nähert hierauf die Cylinder einander und lässt die Platte von Neuem durchgehen, so dass man stets dünnere Platten erhält.

Fig. 113.



Einige Metalle können auf diese Weise in der Kälte gestreckt werden, andere müssen hierzu eine höhere Temperatur besitzen.

Wenn auf diese Weise das Metall gezwungen wird, eine bestimmte Form anzunehmen, so erleidet es eine ansehnliche Veränderung in seinen molekulären Verhältnissen, welche sich durch Abweichung von den früheren physikalischen Eigenschaften, namentlich in Betreff der Dehnbarkeit zu erkennen giebt; das Metall wird hart, spröder, und wenn man das Auswalzen fortsetzen wollte, so würden die Platten sich zuletzt spalten und jedenfalls rissig werden. Durch Erhitzen zum Rothglühen und langsames Erkalten giebt man dem Metall seine frühere Dehnbarkeit wieder. Unter dem Einfluss der Wärme nehmen die Moleküle ihre frühere normale Lage wieder an, und man kann das Metall hierauf abermals zwischen den Walzen durchgehen lassen.

Von folgenden Metallen wurde die Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit entschieden nachgewiesen:

Aluminium,	Kalium,
Blei,	Kobalt,
Eisen,	Kupfer,
Gold,	Magnesium,
Kadmium,	Natrium,

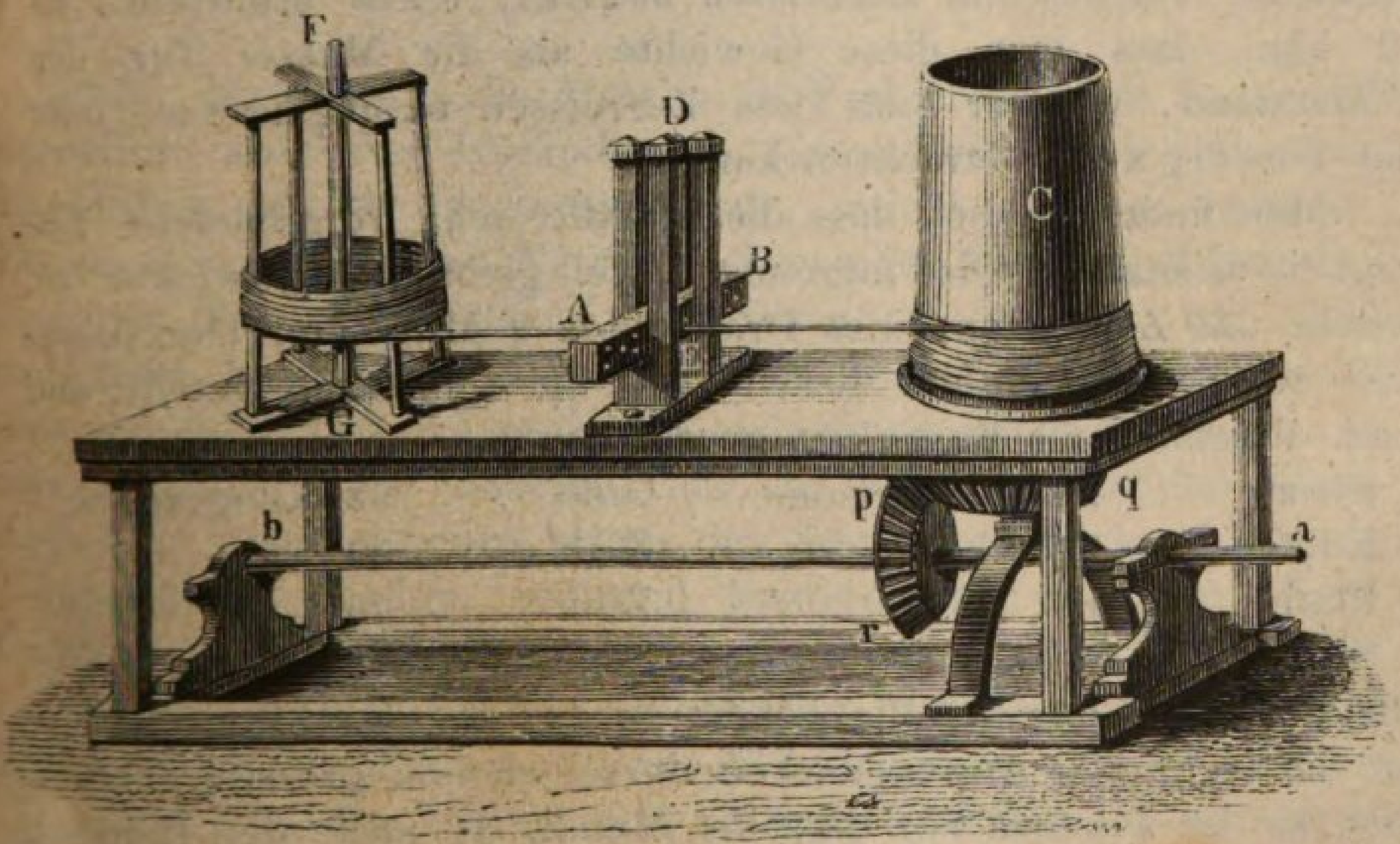
Nickel,	Silber,
Palladium,	Zink,
Platin,	Zinn.
Quecksilber,	

Gold und Silber sind durch ihre Dehnbarkeit besonders ausgezeichnet, wie schon die äusserst dünnen Blättchen der Goldschläger zeigen. Man müsste zehntausend solcher Blättchen übereinander legen, um einen Millimeter Dicke zu erhalten.

Gewisse Metalle lassen sich in der Form sehr feiner Drähte darstellen; es ist dies nur bei dehnbaren Metallen möglich, welche ausserdem noch eine gewisse Festigkeit besitzen müssen, weil sie bei dem zu ihrer Verfertigung nothwendigen Ziehen nicht reissen dürfen.

Fig. 114 stellt die gewöhnlich zum Drahtziehen gebräuchliche

Fig. 114.



Vorrichtung dar. Der ausgeglühte Metallstab wird um den Haspel *F G* gelegt; sein verdünntes Ende steckt man durch das grösste Loch des Zieheisens *A B* und befestigt es hierauf auf der Trommel *C*, welche letztere durch die Räder *p*, *q* mit der Triebwelle in Verbindung steht. Hat der Draht das erste und grösste Loch passirt, wodurch er dünner und länger geworden ist, so zieht man ihn durch stets engere Löcher des Zieheisens, bis er die gewünschte Dicke erhalten hat.

Auch während dieser Operation spalten sich die Metalle, und man muss sie daher von Zeit zu Zeit ausglühen, um ihnen ihre ursprüngliche Dehnbarkeit wiederzugeben.

Die sehr reinen Metalle und gewisse Legirungen lassen sich auf diese Weise zu sehr feinen Drähten ausziehen; doch erreicht man hierbei immer eine gewisse Gränze, bei welcher das Metall nicht mehr genug Festigkeit besitzt, und durch die Kraft, welche man anwendet, um es durch den Drahtzug zu treiben, bricht.

236. Festigkeit. Die Festigkeit der Metalle ist die Eigenschaft derselben, ziemlich starken Kräften, ohne zu zerreissen, Widerstand zu leisten; sie wechselt bedeutend bei den verschiedenen Metallen. Um diese Festigkeit beurtheilen zu können, stellt man von den verschiedenen Metallen Drähte von genau demselben Durchmesser dar, indem man sie durch das nämliche Loch eines Drahtzuges gehen lässt. Man hängt gleiche Längen dieser Drähte an einem festen Punkt auf, und befestigt an dem anderen Ende eine Schale, die man allmälig mit immer grösseren Gewichten beschwert. Man kann auf diese Weise das geringste Gewicht, welches ein Zerreissen bewirkt, leicht ermitteln. Es ist klar, dass man diese Gewichte als die Maasse für den Widerstand, welcher sich dem Zerreissen entgegensetzt, oder der Festigkeit betrachten kann.

Man findet hierbei, dass die Metalle sehr verschiedene Festigkeit besitzen. Die folgende Tafel giebt die Gewichte an, welche das Zerreissen eines Drahts von 2 Millimeter Durchmesser bewirken; es enthält dieselbe nur die dehnbaren Metalle und nach abnehmender Festigkeit geordnet:

Eisen . .	250	Kilogramme	Gold . .	68	Kilogramme
Kupfer . .	137	»	Zink . .	50	»
Platin . .	125	»	Zinn . .	16	»
Silber . .	85	»	Blei . .	12	»

Die Festigkeit der Metalle gehört zu den Eigenschaften, welche auf die technische Anwendbarkeit derselben vom grössten Einfluss sind, sie ist indessen für dasselbe Metall, je nach der Reinheit oder der Bearbeitung desselben, bedeutend verschieden. Man findet daher, wenn man Drähte von demselben Durchmesser, aber verschiedenen Qualitäten eines Metalles untersucht, sehr abweichende Werthe für die Festigkeit.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

237. Wir wollen hier Einiges über das Verhalten der Metalle gegen die Metalloïde, und die allgemeinen Eigenschaften der hierbei entstehenden Verbindungen mittheilen.

Einwirkung des Sauerstoffs auf die Metalle.

238. Man kann alle Metalle in Verbindung mit Sauerstoff darstellen; aber diese Verbindungen unterscheiden sich bedeutend hinsichtlich der Verwandtschaftskraft, welche sie zusammenhält. Einige, wie Kalium und Natrium, verbinden sich selbst bei sehr niedriger Temperatur direct mit Sauerstoff; andere, wie Gold und Platin, haben eine so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass sie unter keinen Umständen sich direct damit verbinden, so dass man die Oxyde derselben nur auf sehr umständliche Weise darstellen kann. Erstere halten den Sauerstoff in den höchsten Temperaturen zurück, während letztere beim Erhitzen ihrer Oxyde denselben leicht verlieren.

Die Grösse der Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff lässt sich auf verschiedene Weise beurtheilen:

1. Durch die Art, wie sie sich bei verschiedenen Temperaturen gegen gasförmigen Sauerstoff verhalten.
2. Durch die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher ihre Oxyde in den metallischen Zustand zurückgeführt werden.
3. Durch die Zersetzung, welche sie auf dasselbe Oxyd unter verschiedenen Umständen ausüben.

Das Wasser ist dasjenige Oxyd, welches man gewöhnlich zu dieser Vergleichung benutzt. Gewisse Metalle zersetzen das Wasser schon bei 0°; andere haben erst in Temperaturen über 50 — 60° auf das Wasser eine zersetzende Einwirkung; wieder andere zerlegen dasselbe erst bei 100°, und viele erst dann, wenn sie rothglühend mit Wasserdampf in Berührung kommen; es giebt end-

lich Metalle, welche bei keiner in den Oefen unserer Laboratorien erreichbaren Hitze auf Wasser einwirken.

4. Durch die zersetzende Wirkung, welche die Metalle auf Wasser bei Gegenwart starker Säuren ausüben. Viele Metalle zersetzen das Wasser in der Kälte, wenn man Schwefelsäure hinzubringt; andere zerlegen es nicht, selbst nicht beim Erwärmen unter diesen Umständen. Diese Eigenschaft ist indessen nicht nur von der grösseren Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff abhängig, sondern sie richtet sich besonders nach der Verwandtschaft des basischen Metalloxyds zu der Säure (47.).

239. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hat man die Metalle in fünf Classen gebracht.

Erste Classe. — Metalle, welche die Eigenschaft haben, sich mit Sauerstoff in allen Temperaturen, auch den höchsten, zu verbinden, und das Wasser auch bei der niedrigsten Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff zu zersetzen. Hierher gehören:

Kalium,	Barium,
Natrium,	Strontium,
Lithium,	Calcium.

Die drei ersten nennt man Alkalimetalle, die drei letzten Erdalkalimetalle.

Zweite Classe. — Metalle, welche sich mit Sauerstoff auch bei den höchsten Temperaturen verbinden, und deren Oxyde durch Hitze allein sich nicht zersetzen lassen; dagegen aber dem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur keinen Sauerstoff entziehen, sondern erst über 50° denselben daraus aufnehmen. Die Temperatur, in welcher diese Metalle sich mit gasförmigem Sauerstoff vereinigen, und in welcher sie das Wasser zersetzen, hängt sehr von dem Grade ihrer Vertheilung ab. Das compacte Eisen, selbst in der Form von Eisenfeile, vereinigt sich nicht mit trocknem Sauerstoffgas, ausser bei dunkler Rothglühhitze, während dasselbe Metall in sehr fein zertheiltem Zustande, so wie man es durch Reduction von Eisenoxyd durch Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur erhält, sobald man es an die Luft bringt, Feuer fängt, und sich daher schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Compactes Eisen zersetzt den Wasserdampf erst bei der Rothglühhitze, während pulverförmiges Eisen ihn schon bei einer Temperatur von etwa 100° zersetzt.

Hierher gehören:

Magnesium,	Terbium,
Glycium,	Mangan,
Aluminium,	Eisen,
Zirconium,	Chrom,
Thorium,	Nickel,
Cerium,	Kobalt,
Lanthan,	Vanadin,
Didym,	Zink,
Yttrium,	Kadmium,
Erbium,	Uran.

Diese Metalle zersetzen das Wasser bei Gegenwart einer starken Säure schon in der Kälte.

Dritte Classe. — Metalle, welche bei der Rothglühhitze sich mit Sauerstoff verbinden, und deren Oxyde durch Hitze allein nicht zersetzt werden. Diese Metalle zersetzen den Wasserdampf bei der Rothglühhitze mit Leichtigkeit, aber sie oxydiren sich nicht in Wasser, bei Gegenwart von starken Säuren. Ihre Oxyde sind im Gegentheil Körper, welche sich gegen starke Basen wie kräftige Säuren verhalten. Die Mehrzahl dieser Metalle zersetzt daher das Wasser bei Gegenwart einer starken Basis, wie z. B. Kali, unter Entwickelung von Wasserstoffgas. In diese dritte Classe gehören:

Wolfram,	Titan,
Molybdän,	Zinn,
Osmium,	Antimon,
Tantal,	

wozu man wahrscheinlich noch Niobium rechnen muss.

Vierte Classe. — Metalle, welche in der Rothglühhitze sich mit Sauerstoff verbinden, und deren Oxyde durch Hitze allein nicht zersetzt werden. Sie zersetzen das Wasser erst bei sehr hoher Temperatur und immer sehr schwach; bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen sie es weder bei Gegenwart starker Säuren, noch starker Basen. Es gehören hierher:

Kupfer,
Blei,
Wismuth.

Fünfte Classe. — Metalle, deren Oxyde durch Hitze allein bei mehr oder weniger hoher Temperatur zerlegt werden, und welche unter keinen Umständen dem Wasser Sauerstoff entziehen. Man nennt dieselben gewöhnlich edle Metalle:

Quecksilber,	Palladium,
Silber,	Platin,
Rhodium,	Ruthenium,
Iridium,	Gold.

240. Wir bemerken, dass alle Metalle, deren Oxyde durch Hitze allein nicht zersetzt werden, das Wasser bei mehr oder weniger hoher Temperatur zu zerlegen im Stande sind. Es rührt dies daher, weil das Wasser selbst, bei äusserst hoher Temperatur, in seine Bestandtheile zerfällt. Erhitzt man nämlich eine kleine Platinkugel an einem Platindraht in dem Knallgasgebläse bis zur Weissglühhitze, und taucht sie rasch in Wasser, so sieht man kleine Gasblasen aufsteigen, welche ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff sind. Das Wasser wurde also durch die Hitze allein zersetzt, denn das Metall hat sich mit keinem seiner Bestandtheile verbunden. Eine ähnliche Zersetzung findet beim äusserst starken Erhitzen eines in Wasser getauchten Platindrahtes statt, wozu aber die hohe Temperatur erforderlich ist, welche das Durchleiten eines elektrischen Stroms aus einer starken galvanischen Batterie herbeiführt.

Einwirkung des trocknen Sauerstoffgases auf die Metalle.

241. Die directe Verbindung der Metalle mit Sauerstoff ist eine wahre Verbrennung, bei welcher Wärme entwickelt wird, so dass bei rascher Oxydation die Temperatur bis zur Glühhitze steigen kann. Je feiner ein Metall zertheilt ist, um so lebhafter ist die Verbrennung, weil in diesem Falle eine um so grössere Oberfläche der Einwirkung des Sauerstoffs sich ausgesetzt findet. Ist das Metall dagegen compact, und schmilzt das Oxyd nicht bei der Temperatur, in welcher die Oxydation stattfindet, so hört die Verbrennung bald auf, weil das Metall sich mit einer Oxydschicht überzieht, welche die weitere Berührung des Metalls und des Sauerstoffs verhindert. Das feinzertheilte Kupfer brennt z. B. leicht im Sauerstoff und verwandelt sich, wenn es vorher zum Rothglühen erhitzt wurde, vollständig in Kupferoxyd, wäh-

rend unter denselben Umständen ein Kupferblech sich nur mit einer Oxydschicht bedeckt. Das bis zum Rothglühen erhitzte Eisen verbrennt im Sauerstoffgas lebhaft, selbst in der Form dicker Drähte, weil das entstehende Oxyd bei der durch die Verbrennung hervorgebrachten Temperatur schmilzt, und die Oberfläche des Metalls hierduch fortwährend erneuert wird.

Flüchtige Metalle verbrennen gewöhnlich sehr lebhaft und häufig mit Flamme, wenn sie vorher gehörig erhitzt werden. Das Zink z. B. verbrennt, wenn man es in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzt, mit weisser, sehr glänzender Flamme, indem das dampfförmige Zink sich mit dem Sauerstoff zu Zinkoxyd vereinigt, welches letztere als ein nicht flüchtiger Stoff sich verdichtet, und in der Flamme zum Glühen gebracht, ihr grossen Glanz verleiht.

Einwirkung des feuchten Sauerstoffs auf die Metalle.

242. Viele Metalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit trocknem Sauerstoffgas verbinden, oxydiren sich an feuchter Luft. In trocknem Sauerstoffgas behält das Eisen unverändert seine glänzende Oberfläche, während dieselbe an feuchter Luft bald verschwindet und mit einer Rostschicht überzogen wird, welche aus Eisenoxydhydrat besteht. In gleicher Weise verhalten sich viele andere Metalle, mit dem Unterschied jedoch, dass einige nur oberflächlich oxydirt werden, während bei anderen die Aufnahme von Sauerstoff nicht eher aufhört, bis das Metall durch die ganze Masse hindurch in Oxyd verwandelt ist. Eine Eisenstange wird an feuchter Luft durch den Rost vollständig zerstört, während ein Zinkblech sich bald mit einer Oxydhaut bedeckt, welche die weitere Einwirkung des Sauerstoffs verhindert.

Ist das Eisen gleichzeitig mit Wasser und Sauerstoff in Berührung, so ist in Wasser gelöster Sauerstoff vorhanden, und dies ist die günstigste Bedingung für das Stattfinden einer Verbindung. Das Eisenoxyd besitzt eine gewisse Verwandtschaft zu Wasser, wodurch die Entstehung dieses Oxyds, nach dem früher (47.) angeführten Gesetz noch unterstützt wird. Es wirkt hierbei dieselbe Ursache ein, welche die lebhafte Zersetzung des Wassers durch

Eisen oder Zink in Gegenwart einer Säure veranlasst, während diese Metalle das blosse Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zerlegen. Saure Dämpfe in einer Luft begünstigen daher auch bedeutend die Oxydation der Metalle an der Luft, da sie die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff noch mehr erhöhen, als das Wasser, welches für sich nur als sehr schwache Säure wirkt.

Diejenigen Metalle, deren Oxyde gegen kräftige Basen die Rolle von Säuren spielen, oxydiren sich rascher an der Luft, wenn man sie mit alkalischen Lösungen befeuchtet, oder in eine feuchte Atmosphäre bringt, welche Ammoniakdämpfe enthält.

243. Hat sich eine gewisse Menge von Oxyd auf der Oberfläche des Metalls gebildet, so findet man häufig, dass die Oxydation hierauf schneller vorschreitet, wie wenn die Gegenwart des Oxydes die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff erhöhte. Besonders das Eisen zeigt diese Eigenschaft, und folgender Versuch ist geeignet, zu der richtigen Erkennung derselben zu führen.

Bringt man feuchte Eisenfeile mit Luft in Berührung, so findet zu Anfang nur eine langsame Oxydation statt, die allmälig rascher wird, so dass das Eisen sich bald mit Rost überzieht. Man bemerkt gleichzeitig das Auftreten des stinkenden Geruchs, welchen das durch Auflösen des gewöhnlichen Eisens in verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas besitzt. Unter diesen Umständen entwickelt sich in der That eine ansehnliche Menge von Wasserstoffgas, welche man bei Anwendung geeigneter Gefässe aufsammeln kann.

In den ersten Augenblicken oxydirt sich das Metall nur auf Kosten des in dem Wasser gelösten Sauerstoffs, womit die Eisenfeile befeuchtet ist; die Oxydschicht, welche hierbei das metallische Eisen überzieht, bildet mit letzterem ein Volta'sches Paar, in welchem das Eisen das elektropositive Element bildet. Das Eisen für sich verhält sich schon elektropositiv gegen Sauerstoff; bildet es aber das elektropositive Glied einer Säule, so wird hierdurch seine Verwandtschaft zu Sauerstoff noch vermehrt, und wie der Versuch zeigt, steigert sich dieselbe hinlänglich, um die Zersetzung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur zu bewirken.

Bringt man das Eisen dagegen mit einem Körper in Berührung, welcher das elektropositive Element einer Säule bildet, so wird es hierdurch weniger elektropositiv, als es für sich im freien Zustand war, und es verliert daher seine Verwandtschaft zum

Sauerstoff. Das Metall wird weniger leicht oxydirbar und kann hierdurch vor der Oxydation unter Umständen geschützt sein, unter welchen sie sonst unvermeidlich stattgefunden haben würde. Man hat von dieser Eigenschaft in den Gewerben eine Anwendung gemacht, um Gegenstände von Eisen an der Luft vor dem Rosten zu schützen. Man überzieht das Eisen mit einer sehr dünnen Schicht von Zink, welches das elektropositive Glied der Kette bildet und das Eisen vor Oxydation bewahrt. Das Zink selbst oxydirt sich dagegen um so rascher, aber nur auf der Oberfläche, weil die das metallische Zink überziehende Oxydschicht gleichsam einen undurchdringlichen Firniss bildet, welcher die unteren Schichten schützt. Das auf diese Weise mit einer Zinkschicht überzogene Eisen nennt man galvanisirtes Eisen.

Auf dasselbe Princip gestützt, hat man einige andere Metalle vor der Oxydation geschützt, wie z. B. das Kupfer, welches zum Ueberziehen der Schiffe verwendet wird. Leider hat man dabei gefunden, dass die Muscheln sich alsdann in weit grösserer Menge an das Schiff festsetzen, wodurch die Geschwindigkeit desselben ansehnlich vermindert wird, weil die Reibung gegen die Flüssigkeit bedeutend zunimmt.

Einwirkung des Schwefels auf die Metalle.

244. Fast alle Metalle sind fähig, sich direct mit Schwefel zu vereinigen, wenn man beide zusammen erhitzt, oder den Schwefel in Dampfform über das zum Glühen erhitzte Metall streichen lässt.

Einige, wie z. B. Kupfer, verbrennen im Schwefeldampf unter lebhaftem Erglühen; andere vereinigen sich, wenn Wasser vorhanden ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Schwefel. Befeuchtet man ein Gemenge von Eisenfeile und Schwefelblumen mit etwas Wasser, so wird in Folge der Verbindung des Schwefels mit dem Eisen bald viel Wärme frei.

Einwirkung des Chlors auf die Metalle.

245. Das Chlor wirkt noch kräftiger auf die Metalle als Sauerstoff ein, und verwandelt sie leicht und vollständig in Chlormetalle. Die Mehrzahl der Metalle vereinigt sich schon in der Kälte mit dem Chlor, und bei einigen geschieht dies mit solcher Energie, dass eine bedeutende Temperaturerhöhung, welche bis zum Erglühen des Metalls steigen kann, eintritt. Mehrere Metalle entzünden sich, wenn man sie pulverförmig in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wirft.

Einwirkung des Broms und Jods auf die Metalle.

246. Brom und Jod verhalten sich gegen die Metalle wie das Chlor, nur wirken sie etwas weniger kräftig.

Verbindungen der Metalle unter sich; Legirungen.

247. Die meisten Metalle können sich unter einander verbinden, und bilden Legirungen, welche metallisches Aussehen und die mittleren Eigenschaften der sie zusammensetzenden Metalle besitzen. Durch die Legirung der Metalle unter einander entstehen gewissermaassen neue Metalle von eigenthümlichen Eigenschaften, welche zu gewissen technischen Verwendungen geeigneter sind, als die einfachen Metalle.

Die für sich in den Gewerben verwendeten Metalle sind:

Eisen,	Silber,
Kupfer,	Gold,
Zink,	Platin,
Blei,	Quecksilber.
Zinn,	

Unter diesen Metallen wird Eisen und Platin nur in reinem Zustande verwendet, während die anderen, sowohl für sich, als auch unter einander oder mit anderen Metallen, wie z. B. mit Antimon oder Wismuth, legirt, Anwendung gefunden haben.

Das Kupfer ist ein sehr dehnbares, leicht mit dem Hammer zu bearbeitendes Metall, welches aber keine grosse Härte besitzt. Durch Legirung von 2 Thln. Kupfer mit 1 Thl. Zink vermehrt man die Härte desselben ansehnlich, es bleibt ihm aber doch noch hinreichende Dehnbarkeit. Diese Legirung, das Messing, besitzt eine schöne gelbe Farbe, und findet in zahllosen Fällen Anwendung. Das Messing von obiger Zusammensetzung lässt sich aber nicht feilen, weil es sich an die Feile festhängt; man hilft diesem Uebelstande durch Zusatz von 2 bis 3 Proc. Blei oder Zinn ab.

248. Für die Kanonen braucht man ein hartes, doch nicht sprödes Metall, welches sich giessen und abdrehen lässt. Das reine Kupfer erfüllt diese Bedingungen zum Theil, ist aber zu weich; die Kugel schlägt, bevor sie das Rohr verlässt, mehrmals an die Wand des Geschützes an, und bildet in einem weichen Metall bald Eindrücke, welche ein genaues Schiessen verhindern. Eine Legirung von 90 Thln. Kupfer und 10 Thln. Zinn besitzt grössere Härte als das Kupfer, und genügende Festigkeit. Man nennt diese Legirung Bronce; sie hat, ausser zu grobem Geschütz, eine bedeutende Anwendung zu Verzierungen, Statuen, Kandelabern u. s. w. gefunden. Durch Vermehrung der Menge des Zinns erhält man noch härtere Legirungen, die aber immer spröder werden. Eine Legirung von 80 Thln. Kupfer und 20 Thln. Zinn ist sehr hart und klingend, man verwendet sie zu Glocken, Tamtams u. s. w. Die aus 67 Thln. Kupfer und 33 Thln. Zinn bestehende Legirung ist gelblich weiss und nimmt eine sehr schöne Politur an, weshalb sie zu den Spiegeln in den Fernröhren verwendet wird.

Man sieht hieraus, wie durch Legirung zweier Metalle in verschiedenen Verhältnissen, in ihren Eigenschaften bedeutend von einander abweichende Producte entstehen können, welche sich zu den mannigfaltigsten Anwendungen eignen.

249. Soll sich ein Metall zu Buchdruckerlettern eignen, so muss es verschiedene Bedingungen erfüllen; es muss leicht schmelzbar sein, weil die Lettern gegossen werden; es muss die Form genau ausfüllen, damit die Buchstaben scharf seien; es muss eine gewisse Härte besitzen, aber nicht zu spröde sein, weil sich sonst unter der Presse die Züge bald verwischen, oder bei zu grosser Sprödigkeit die Lettern zerbrechen würden.

Eisen und Kupfer schmelzen nicht leicht genug, dasselbe ist bei Gold, Silber und Platin der Fall, welche letztere ausserdem zu theuer wären. Zink, Antimon und Wismuth sind zu spröde, Blei und Zinn zu weich; aber eine Legirung von 80 Thln. Blei und 20 Thln. Antimon eignet sich vortrefflich dazu.

250. Viele Metalle scheinen sich in beliebigen Verhältnissen unter einander verbinden zu können. Im Allgemeinen aber scheiden sich beim langsamen Erkalten geschmolzener Legirungen bestimmte Verbindungen nach einander ab, welche häufig krystallinische Form annehmen. Dieselbe Zersetzung einer einzigen homogenen Legirung in mehrere Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung findet zuweilen auch mehr oder weniger vollständig statt, wenn eine Legirung während längerer Zeit einer hohen Temperatur, welche übrigens unterhalb des Schmelzpunktes derselben liegt, ausgesetzt wird.

251. Der Schmelzpunkt einer Legirung ist häufig niedriger, als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden, in der Legirung enthaltenen Metalls.

So schmilzt das Blei bei . . 325°,
» » » Wismuth . . 265°,
» » » Zinn . . . 228°.

Eine Legirung von 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth schmilzt bei 98°, also bei viel niederer Temperatur, als jedes einzelne Metall für sich.

Die Metalloxyde.

252. Die Metalloxyde weichen in ihren Eigenschaften bedeutend von einander ab. Die einen sind mehr oder weniger starke Basen, welche sich mit Säuren zu wohl charakterisirten Salzen vereinigen; die anderen haben im Gegentheil saure Eigenschaften und verbinden sich mit starken Basen; endlich giebt es noch Oxyde, welche sich weder mit Basen noch mit Säuren vereinigen.

In dieser Hinsicht theilt man die Oxyde gewöhnlich in fünf Gruppen ab:

1. Basische Oxyde, verbinden sich leicht mit den Säuren

und bilden damit bestimmte krystallisirbare Salze. Die Oxyde des Kaliums, Natriums, Calciums, Bleis u. s. w. gehören zu dieser Gruppe.

2. Saure Oxyde, vereinigen sich nicht, oder nur sehr selten mit den Säuren, und bilden im Gegentheil mit den starken Basen bestimmte Salze. Die Chromsäure $Cr\,O_3$, Mangansäure $Mn\,O_3$, Zinnsäure $Sn\,O_2$, Antimonsäure $Sb\,O_5$ sind wahre Metallsäuren, welche mit starken Basen, namentlich mit Kali, krystallisirbare Verbindungen bilden.

3. Unbestimmte Oxyde, welche gegen starke Säuren die Rolle einer Basis, und gegen starke Basen die Rolle einer Säure spielen. Die Alaunerde, $Al_2\,O_3$, ist ein hierher gehöriger Körper.

4. Indifferente Oxyde. Dieselben vereinigen sich weder mit Säuren, noch mit Basen; durch den Einfluss der Säuren verlieren sie gewöhnlich einen Theil ihres Sauerstoffs oder ihres Metalls, und verwandeln sich hierdurch in basische Oxyde. Das Manganhyperoxyd, $Mn\,O_2$, gehört zu dieser Gruppe. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Sauerstoffs und verwandelt sich in schwefelsaures Manganoxydul, $Mn\,O\,.\,S\,O_3$. Das Bleisuboxyd, $Pb_2\,O$, verwandelt sich bei der Berührung mit Säuren in metallisches Blei, Pb, und Bleioxyd, Pb O, welches letztere sich mit der Säure vereinigt. Diese Oxyde werden durch Basen häufig in ähnlicher Weise zersetzt. So verwandelt sich das Manganhyperoxyd beim Schmelzen mit Kalihydrat in Manganoxyd, $Mn_2\,O_3$, und Mangansäure, $Mn\,O_3$, welche sich mit dem Kali vereinigt:

$$3\,Mn\,O_2 + K\,O = Mn_2\,O_3 + K\,O\,.\,Mn\,O_3.$$

5. Salzartige Oxyde. Diese Oxyde sind keine einfachen Sauerstoffverbindungen der Metalle, sondern durch Vereinigung zweier Oxyde desselben Metalls entstanden, von welchen das eine die Rolle einer Säure, das andere die einer Basis zu spielen vermag. Das Eisenoxyd $Fe_3\,O_4$, das Manganoxyd $Mn_3\,O_4$, das Chromoxyd $Cr_3\,O_4$ gehören in diese Gruppe; man muss die Formeln derselben eigentlich $Fe\,O\,.\,Fe_2\,O_3$; $Mn\,O\,.\,Mn_2\,O_3$; $Cr\,O, Cr_2\,O_3$ schreiben. Das braune Chromoxyd $Cr\,O_2$ zählt auch hierher, da es $Cr_2\,O_3\,.\,Cr\,O_3 = 3\,Cr\,O_2$ geschrieben werden muss. Ebenso verhält es sich mit der antimonigen Säure $Sb\,O_4$, deren Formel eigentlich $Sb\,O_3\,.\,Sb\,O_5 = 2\,Sb\,O_4$ ist.

253. Gewisse Metalle bilden mit Sauerstoff eine grosse Anzahl von Oxyden, so dass sie für jede der vorhergehenden fünf

Gruppen Repräsentanten liefern; es ist dies besonders bei dem Mangan der Fall.

Das Manganoxydul, MnO, ist eine starke Basis. Das Mangansesquioxyd, Mn_2O_3, ist eine sehr schwache Base, und man kennt nur wenige Verbindungen, in welchen dasselbe die Rolle einer Basis spielt; dieses Oxyd steht daher auf der Grenze der unbestimmten Oxyde.

Das Manganhyperoxyd, MnO_2, ist ein indifferentes Oxyd.

Das Oxyd Mn_3O_4 ist ein salzartiges Oxyd, dessen Formel eigentlich $MnO . Mn_2O_3$ ist.

Die Mangansäure MnO_3 und Uebermangansäure Mn_2O_7 sind starke Säuren.

254. Im Allgemeinen ist das Oxyd von der Formel RO die stärkste Basis, welche das Metall liefert.

Die Oxyde R_2O_3 sind sehr schwache Basen, häufig spielen sie selbst gegen starke Basen die Rolle von Säuren. Die Oxyde RO_2 sind zuweilen Metallsäuren, wie das Bleihyperoxyd PbO_2 und das Zinnoxyd SnO_2; bald sind es indifferente Oxyde, wie das Manganhyperoxyd MnO_2, oder salzartige Oxyde, wie $CrO_2 = \frac{1}{3}(Cr_2O_3 . CrO_3)$.

Die Oxyde von zusammengesetzterer Formel, wie R_3O_4, sind salzartige Oxyde, welche nach der Formel $RO . R_2O_3$ getheilt werden müssen.

Die Oxyde RO_3, oder noch sauerstoffreichere, besitzen gewöhnlich die Eigenschaften von Säuren.

255. Man stellt die Metalloxyde auf sehr verschiedene Weise dar, wie wir bei den einzelnen Metallen genauer kennen lernen werden.

Verhalten der Metalloïde gegen die Oxyde.

Einwirkung des Sauerstoffs.

256. Die niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle nehmen in vielen Fällen direct noch mehr Sauerstoff auf; dies geschieht zuweilen schon in der Kälte an der Luft, leichter wenn zugleich Wasser vorhanden ist, das Oxyd also entweder befeuchtet oder

mit Wasser verbunden ist. So absorbiren die Hydrate von Eisenoxydul und Manganoxydul mit der grössten Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft und verwandeln sich in Oxydhydrate. Andere Oxyde müssen dagegen auf eine höhere Temperatur erhitzt sein, wenn sie noch mehr Sauerstoff aufnehmen sollen. Das Bleioxyd verbindet sich, z. B. in einer Temperatur von etwa 400°, mit mehr Sauerstoff und geht in ein neues Oxyd, die Mennige, über. Durch stärkere Hitze wird die Mennige wieder zersetzt, und unter Entwickelung von Sauerstoff in gewöhnliches Bleioxyd verwandelt.

Einwirkung des Wasserstoffs.

257. Das Wasserstoffgas zersetzt viele Oxyde, indem es ihnen entweder sämmtlichen Sauerstoff oder einen bestimmten Theil desselben entzieht, mit dem es sich zu Wasser vereinigt; im Allgemeinen ist zu dieser Zersetzung eine höhere Temperatur erforderlich.

Die Metalloxyde der ersten Classe, in welche wir die Metalle eingetheilt haben (239.), werden selbst bei der stärksten Hitze nicht von Wasserstoff zersetzt; die Oxyde der übrigen Classen werden grossentheils bei mehr oder weniger grosser Hitze durch Wasserstoff zu Metall reducirt; dies geschieht bei denen der fünften Classe schon in einer 100° wenig übersteigenden Temperatur, während bei einigen Metalloxyden der anderen Classen in der Rothglühhitze die Reduction nicht erfolgt.

Der Wasserstoff reducirt die Oxyde des Eisens bei der Rothglühhitze unter Bildung von metallischem Eisen und Wasserdampf. Wie wir (46.) gesehen haben, zersetzt andererseits das zum Glühen erhitzte metallische Eisen den Wasserdampf, nimmt den Sauerstoff desselben auf und macht Wasserstoff frei. Wir beobachten hier zwei einander entgegengesetzte Wirkungen unter scheinbar denselben Verhältnissen. Der Zersetzung des Eisenoxyds durch Wasserstoff nach zu urtheilen, besitzt der Wasserstoff in der Glühhitze grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Eisen, während man aus der Thatsache, dass das glühende metallische Eisen den Wasserdampf zersetzt, schliessen müsste, dass das Eisen in der Glühhitze mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als der Wasserstoff. In der Folge werden wir noch mehrere ähnliche Erscheinungen kennen lernen, welche sich durch die Annahme erklären lassen, dass die Verbindungen und Zersetzungen der Körper nicht nur durch die gegenseitigen Verwandtschaften der Stoffe bedingt werden, sondern dass dabei

auch die Masse der mit einander in Berührung kommenden Stoffe von Einfluss ist. Kommen also zwei Stoffe *a* und *b*, von nahezu gleich grosser Verwandtschaft zu einem dritten *c*, mit diesem in Berührung, so vertreibt der in grösserer Menge vorhandene Stoff *a* den anderen *b* und vereinigt sich mit *c*. In den beiden soeben beschriebenen Versuchen befinden sich Eisen und Wasserstoff in Berührung mit Sauerstoff, zu welchem sie beide Verwandtschaft besitzen. Bei dem Versuche, in welchem Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet wird, ist Eisen vorherrschend, weil das freiwerdende Wasserstoffgas sogleich von dem Dampfstrom fortgeführt wird; bei dem zweiten Versuch, in welchem Wasserstoffgas das Eisenoxyd reducirt, wird dagegen das gebildete Wasser sogleich entfernt, so dass das Eisenoxyd sich stets in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas befindet, welches ihm den Sauerstoff entzieht.

Es muss also, wie leicht einzusehen ist, in einer bestimmten Hitze ein gewisses Verhältniss von Wasserstoff und Wasserdampf geben, welches weder metallisches Eisen oxydiren, noch Eisenoxyd reduciren wird. Vermehrt man in dieser Mischung die Menge des Wasserdampfes, so findet eine Oxydation des metallischen Eisens statt; wenn man dieselbe vermindert, so wird eine Reduction des Eisenoxyds eintreten. Es ist wahrscheinlich, dass das Verhältniss zwischen Wasserstoffgas und Wasserdampf, welches weder auf Eisen noch auf Eisenoxyd einwirkt, mit der Temperatur wechselt.

Einwirkung des Kohlenstoffs.

258. Die Kohle reducirt alle Metalloxyde, welche von Wasserstoff zersetzt werden, und bei sehr hoher Temperatur ausserdem auch solche, auf welche der Wasserstoff ohne Wirkung ist. Die Oxyde des Kaliums und des Natriums werden z. B. in der Weissglühhitze vollständig von Kohlenstoff zersetzt und ihre Metalle in Freiheit gesetzt.

Findet die Reduction eines Oxydes bei niedriger Temperatur statt, so bildet sich Kohlensäure; geschieht dieselbe aber in hoher Temperatur, so entwickelt sich Kohlenoxydgas. Die Kohlensäure wird nämlich in der Glühhitze durch viele Metalle, sowie durch Kohle in Kohlenoxyd übergeführt.

Einwirkung des Schwefels.

259. Bei hoher Temperatur wirkt der Schwefel auf die Mehrzahl der Metalloxyde ein; erhitzt man denselben mit den

Oxyden der ersten Classe, so entsteht ein Gemenge von schwefelsaurem Metalloxyd und Schwefelmetall: $4\ MO + 4\ S = MO\ .\ SO_3 + 3\ MS$. Bei Gegenwart von Kohle bildet sich hierbei nur Schwefelmetall.

Die übrigen Metalloxyde werden meistens, wenn man sie mit Schwefel und Kohle erhitzt, in Schwefelmetalle verwandelt. Auch ohne Gegenwart von Kohle verwandeln sich viele derselben in Schwefelmetalle, während schwefelige Säure entweicht. Leichter gelingt die Verwandlung der Oxyde in Schwefelmetalle, wenn man über dieselben bei Glühhitze Schwefelkohlenstoffdampf leitet, wobei der Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff, der Schwefel mit dem Metall vereinigt.

Einwirkung des Chlors.

260. Das Chlor zeigt, je nachdem es trocken oder feucht, und je nach der Temperatur, eine sehr verschiedene Wirkung auf die Metalloxyde.

In der Kälte, oder unter Mitwirkung von Wärme, verwandelt das trockne Chlorgas fast alle Oxyde in Chlormetalle, doch muss man hiervon einige Oxyde der zweiten Classe ausnehmen, welche selbst bei den höchsten Temperaturen der Einwirkung desselben widerstehen. Hat man aber das Oxyd mit Kohle vermengt, und erhitzt die Mischung in einem Strom von trocknem Chlorgas, so wird durch die vereinigte Verwandtschaft des Chlors zum Metall und die der Kohle zum Sauerstoff die Zersetzung in allen Fällen bewirkt; es entsteht Kohlenoxyd und ein Chlormetall.

Die Wirkung des Chlors auf in Wasser gelöste oder darin vertheilte Oxyde ist von der vorhergehenden verschieden.

Lässt man Chlorgas durch eine Kalilösung streichen, so richtet sich die Zersetzung nach der Concentration und nach der Temperatur der Lösung. In verdünnter Lösung und in der Kälte zersetzen sich 2 Aeq. Chlor mit 2 Aeq. Kali zu unterchlorigsaurem Kali und Chlorkalium, wie folgende Gleichung darstellt:

$$2\ KO + 2\ Cl = KO\ .\ ClO + KCl.$$

Ist die Lösung dagegen concentrirt und erwärmt sie sich, so findet zwischen 6 Aeq. Kali und 6 Aeq. Chlor die Zersetzung statt, und man erhält ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorkalium, nach der Gleichung:

$$6\ KO + 6\ Cl = KO\ .\ ClO_5 + 5\ KCl.$$

Erhält man die concentrirte alkalische Lösung fortwährend im Kochen, so bildet sich beim Einleiten von Chlorgas auch

chlorsaures Kali und Chlorkalium; aber die Menge des chlorsauren Kalis ist viel geringer, weil sich dabei Sauerstoff entwickelt.

Die Metalloxyde der ersten Classe verhalten sich hierbei sämmtlich in gleicher Weise.

Die Oxyde der übrigen Metalle (Magnesia und Silberoxyd ausgenommen, welche sich wie die Metalle der ersten Classe verhalten) werden durch Chlor bei Gegenwart von Wasser entweder nicht verändert, oder sie werden in höhere Oxydationsstufen und Chlormetalle verwandelt. Das Eisenoxydul giebt z. B.:

$$6\ FeO + 3\ Cl = Fe_2Cl_3 + 2\ Fe_2O_3.$$

Ist das Oxyd hierbei in einer alkalischen Flüssigkeit vertheilt, so geht es vollständig in das höhere Oxyd über, während das Chlor sich mit dem Alkalimetall vereinigt; z. B.:

$$2\ FeO + KO + Cl = Fe_2O_3 + KCl$$

oder auch:

$$PbO + KO + Cl = PbO_2 + KCl.$$

In anderen Fällen entsteht ein Chlormetall neben freier unterchloriger Säure; z. B.:

$$ZnO + 2\ ClO = ZnCl + ClO.$$

Brom und Jod zeigen eine der des Chlors ähnliche Wirkung.

Einwirkung der Metalle auf die Metalloxyde.

261. Die Kenntniss der Verwandtschaft der verschiedenen Metalle zum Sauerstoff erlaubt, die Wirkung der Metalle auf die Metalloxyde häufig voraus zu bestimmen; es lässt sich aber im Allgemeinen nur wenig darüber sagen, weil die relative Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff sich mit der Temperatur bedeutend ändert. So zersetzt Kalium das Eisenoxyd bei der Rothglühhitze, während in höherer Temperatur das Eisen im Gegentheil dem Oxyd des Kaliums den Sauerstoff entzieht.

Die Chlormetalle.

262. Eine grosse Anzahl von Metallen verbindet sich direct mit Chlorgas. Erhitzt man ein Metall in einem Chlorstrom, so verwandelt es sich leicht und vollständig in ein Chlormetall, was theils der grossen Verwandtschaft des Chlors zu den Metallen, theils der physikalischen Beschaffenheit der Chlormetalle zugeschrieben werden muss. Die Chlormetalle sind nämlich alle leicht schmelzbar, und viele von ihnen flüchtig, so dass beim Erhitzen eines Metalls in einem Strom von Chlorgas immer eine frische Oberfläche des Metalls der Einwirkung des Gases ausgesetzt ist, indem das Chlormetall in dem Maasse, als es sich bildet, entweder durch Schmelzen oder durch Verflüchtigung entfernt wird.

Die Chlormetalle sind durch Hitze allein im Allgemeinen nicht zersetzbar, und nur die Verbindungen des Chlors mit Gold, Platin und wahrscheinlich mehrerer anderer Metalle der fünften Classe machen davon eine Ausnahme. Letztere Chlormetalle verwandeln sich in hohen Temperaturen in Metalle zurück.

Viele Chlormetalle lassen sich durch Behandlung der Metalle mit Chlorwasserstoffsäure darstellen, wobei der Wasserstoff durch das Metall abgeschieden wird:

$$Fe + HCl = FeCl + H.$$

Die Metalle der zwei ersten Classen werden besonders leicht auf diese Weise in Chlormetalle verwandelt. Die Metalle der vierten Classe zersetzen dagegen selbst in der Kochhitze die Chlorwasserstoffsäure nicht, aber es bildet sich ein Chlormetall, wenn man zu der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure setzt, d. h. wenn man das Metall mit Königswasser behandelt. Manche Metalle nehmen in diesem Falle mehr Chlor auf, als bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure allein.

Einwirkung der Metalloïde auf die Chlormetalle.

Verhalten des Sauerstoffs.

263. Der Sauerstoff hat auf die Chlormetalle der ersten Classe keine Wirkung, dagegen verwandelt er die Chlormetalle der zweiten, dritten und vierten Classe leicht in Oxyde, wenn dieselben in einem Strom dieses Gases zum Glühen erhitzt werden. Diejenigen Chlormetalle der fünften Classe, welche durch Hitze allein nicht zersetzt werden, erleiden auch beim Glühen in Sauerstoffgas keine Veränderung, während die in der Hitze allein zerstörbaren Chlormetalle unter diesen Umständen sich in Metalle verwandeln, ohne Sauerstoff aufzunehmen.

Verhalten des Wasserstoffs.

264. Die Chlormetalle der ersten Classe werden bei keiner Temperatur von Wasserstoff zersetzt; die Chlorverbindungen der Metalle aus den drei letzten Classen werden dagegen in mehr oder weniger hoher Temperatur in Metalle zurückgeführt. Auch ein Theil der Chlorverbindungen der zweiten Classe der Metalle tritt an Wasserstoffgas bei Glühhitze leicht das Chlor ab. Man wendet dieses Verhalten häufig zur Darstellung der Metalle in reinem Zustande an, doch findet man bei einigen anderen wegen der äusserst hohen Temperatur, in welcher die Zersetzung erst stattfindet, Schwierigkeiten. Man beobachtet übrigens auch hier eine ähnliche, scheinbare Umkehrung der Verwandtschaften, wie wir sie (257.) bei der Betrachtung des Verhaltens des Wasserstoffs gegen die Oxyde kennen gelehrt haben. Das Chloreisen wird z. B. in der Rothglühhitze durch Wasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in metallisches Eisen verwandelt, und andererseits zersetzt das metallische Eisen bei der nämlichen Temperatur die Chlorwasserstoffsäure, und verwandelt sich unter Freiwerden von Wasserstoff in Chloreisen.

Verhalten des Kohlenstoffs.

265. Der Kohlenstoff äussert auf die Chlormetalle keine bemerkliche Einwirkung.

Die Brommetalle und Jodmetalle.

266. Die Brom- und Jodmetalle werden in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Chlormetalle dargestellt, und die Metalloïde wirken auf diese Verbindungen in ähnlicher Weise ein, wie wir bei den Chlormetallen gesehen haben. Durch Behandlung mit Chlor wird in der Wärme aus ihnen Brom oder Jod ausgetrieben, dessen Stelle von Chlor eingenommen wird.

Die Schwefelmetalle.

267. Wir haben (244.) gesehen, dass fast alle Metalle beim Schmelzen mit Schwefel oder besser noch beim Glühen in Schwefeldampf sich damit verbinden. Eine grosse Anzahl von Schwefelmetallen lässt sich auch durch Erhitzen der Oxyde mit Schwefel, oder durch Glühen eines Gemenges von Metalloxyd, kohlensaurem Kali und Schwefel in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel darstellen. Das kohlensaure Kali verwandelt sich hierbei in Mehrfach-Schwefelkalium, welches das Metalloxyd in Schwefelmetall überführt, wobei der Sauerstoff in der Form von Kohlenoxyd entweicht. Wenn das Metall, wie diejenigen der dritten Classe, ein elektronegatives Schwefelmetall bildet, so vereinigt sich dasselbe mit einem Theil des Schwefelkaliums, das hierbei in ein Einfach-Schwefelmetall übergeht, zu einem Schwefelsalz, in welchem das Schwefelkalium die Rolle der Basis übernimmt.

Viele Schwefelmetalle lassen sich auch durch Einleiten eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung des Metallsalzes darstellen.

Auch die Schwefelmetalle, welche in Wasser unlöslich, aber in Säuren löslich sind, lassen sich auf nassem Weg darstellen, wenn man zu einer Lösung des Metalls die Lösung eines Schwefelalkalimetalls setzt. Schwefelsaures Eisenoxydul und Schwefelkalium zersetzen sich z. B. in folgender Weise: $FeO . SO_3 + KS = KO . SO_3 + FeS$.

Giesst man zu der Lösung eines Metalls der dritten Classe eine Auflösung von Schwefelkalium, so entsteht anfangs ein Niederschlag, welcher das neue Schwefelmetall darstellt; derselbe löst sich nachher in einem Ueberschuss von Schwefelkalium wieder auf, indem ein lösliches Schwefelsalz sich bildet.

Die Schwefelmetalle besitzen häufig einen entschiedenen Metallglanz.

Die Schwefelmetalle widerstehen der Einwirkung der Hitze, und nur gewisse Schwefelmetalle der fünften Classe zersetzen sich in sehr hoher Temperatur.

Einwirkung der Metalloïde auf die Schwefelmetalle.

Verhalten des Sauerstoffs.

268. Der Sauerstoff wirkt auf alle Schwefelmetalle in mehr oder weniger hoher Temperatur kräftig ein.

Die Schwefelmetalle der ersten Classe verwandeln sich in der Hitze bei Berührung mit Sauerstoff in schwefelsaure Salze; das Metall und der Schwefel, beide vereinigen sich mit Sauerstoff, und die Producte der Verbrennung bleiben mit einander in Verbindung. Das in die zweite Classe gehörige Schwefelmagnesium verhält sich in ähnlicher Weise.

Die Schwefelmetalle der drei folgenden Classen hinterlassen beim heftigen Glühen im Sauerstoffgas Oxyd, während viele derselben bei schwächerem Glühen auch eine gewisse Menge von schwefelsaurem Metalloxyd bilden.

Die Schwefelmetalle der fünften Classe endlich gehen beim Erhitzen im Sauerstoffgas in Metalle über, und der Schwefel verbrennt zu schwefeliger Säure.

Der Sauerstoff kann die meisten Schwefelmetalle schon in der Kälte zersetzen, besonders bei Gegenwart von Wasser; viele verwandeln sich hierbei zuletzt in schwefelsaure Salze.

Die Salze.

269. Wir nennen **Salz** jede durch die Vereinigung zweier zusammengesetzter Körper entstandene Verbindung, in welcher der eine Körper das elektronegative Glied oder die Säure, und der andere das elektropositive Glied oder die Basis darstellt.

Die Basen sind elektropositive Verbindungen und durch Vereinigung eines Metalls mit einem Metalloïd entstanden. Das Oxyd und die Schwefelverbindung des Kaliums sind z. B. Basen. Die Säuren sind elektronegative Verbindungen, welche meistens durch Vereinigung zweier Metalloïde unter einander entstanden sind, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w., ferner Schwefelkohlenstoff, Schwefelarsen; zuweilen aber enthalten sie ein Metall in Verbindung mit einem Metalloïd, wie z. B. die Chromsäure, Mangansäure u. s. w., Schwefelantimon und Schwefelzinn.

Die meisten Basen, die man kennt, sind Sauerstoffverbindungen der Metalle, die meisten Säuren ebenfalls Sauerstoffverbindungen von Metalloïden oder auch Metallen, so dass die Mehrzahl der Salze, und bei weitem die wichtigsten, **Sauerstoffsalze** sind.

Man kennt indessen jetzt auch eine ziemlich grosse Zahl von **Schwefelsalzen** (Sulfosalze), oder von Salzen, welche durch die Vereinigung von elektropositiven Sulfobasen mit elektronegativen Sulfosäuren entstanden sind.

Die Verbindung des Fluorkiesels mit Fluormetallen, sowie die des Fluorbors mit Fluormetallen (z. B. $3\,KFl + 2\,SiFl_3$) lassen sich in ähnlicher Weise als Salze betrachten, worin Fluorkiesel oder Fluorbor den elektronegativen, das Fluormetall dagegen den elektropositiven Bestandtheil bildet. Diese Salze kann man Fluorsalze nennen.

270. Die Sauerstoffsalze sind daher bei weitem die wichtigsten, und zugleich allein mit hinlänglicher Sorgfalt untersucht. Alles, was in diesem Abschnitte über die Salze im Allgemeinen gesagt wird, bezieht sich deshalb auch vorzugsweise auf die Sauerstoffsalze.

Man unterscheidet bei den Sauerstoffsalzen **neutrale**, **saure** und **basische Salze**. Diese Unterscheidung gründet sich auf Kennzeichen, welche an den durch Vereinigung starker Säuren und starker Basen gebildeten Salzen leicht zu beobachten sind,

welche aber weit weniger deutlich an den Salzen hervortreten, welche aus schwachen Säuren und starken Basen oder starken Säuren und schwachen Basen zusammengesetzt sind. Die Schwierigkeit wird noch grösser, wenn die Säure, oder die Basis, oder endlich das durch Vereinigung beider entstandene Salz in Wasser unlöslich ist.

Gewöhnlich weist man die Natur eines Salzes, ob dasselbe nämlich neutral, sauer oder basisch ist, durch die Farbenveränderungen nach, welche dieselben an gewissen Pflanzenfarbstoffen bewirken. Am wichtigsten unter diesen Farbstoffen ist der Lackmus.

271. Die blaue Lackmustinctur enthält ein wahres Salz, welches durch Vereinigung einer mineralischen Basis mit einer rothgefärbten Pflanzensäure entstanden ist. Bringt man eine starke Säure zu derselben, so entzieht man dem Salz die Basis und macht die Pflanzensäure frei, welche die ihr eigenthümliche hellrothe Farbe zeigt. Eine schwache Säure entzieht dem blau gefärbten Salz nur die Hälfte der Basis, wodurch ein Salz mit überschüssiger Pflanzensäure entsteht, welches weinroth gefärbt ist. Eine lösliche Basis färbt dagegen die geröthete Lackmustinctur wieder blau, weil sie sich mit der rothen Pflanzensäure zu einem blauen Salz vereinigt. Um die blaue Tinctur so empfindlich wie möglich gegen Säuren zu haben, darf sie keine überschüssige freie Basis enthalten, weil sonst die zugesetzte Säure sich zuerst mit dieser vereinigen würde, und erst nachdem die freie Basis vollständig gesättigt ist, würde die Farbe der Lösung verändert werden. Soll dagegen die rothe Lackmustinctur möglichst empfindlich gegen Basen sein, so darf man die blaue Tinctur nur mit so viel Säure versetzen, als gerade zum Freimachen der rothen Pflanzensäure erforderlich ist, und die Flüssigkeit darf ausserdem keine freie Säure mehr enthalten.

Das schwefelsaure Kali ist ohne Wirkung auf die Lackmustinctur, weil Schwefelsäure und Kali mit so grosser Verwandtschaft sich gebunden halten, dass sie sich einzeln weder mit der Basis des Farbstoffs, noch mit der Säure desselben vereinigen können; dieselbe bleibt also unverändert und behält ihre anfängliche Farbe. Gäbe es aber einen Farbstoff, dessen Säure stark genug wäre, um das Kali dem schwefelsauren Kali zu entziehen, so würde, wie leicht einzusehen, dieser Farbstoff in Berührung mit schwefelsaurem Kali eine alkalische Reaction zeigen.

Die Reactionen der Farbstoffe zeigen daher nichts Absolutes, sondern sie sind nur relativ. Es kann der Fall sein, dass eine Substanz mit einem Farbstoff eine saure Reaction zeigt und ge-

gen einen zweiten eine alkalische Reaction. Die Borsäure färbt z. B. die blaue Lackmustinctur weinroth und giebt sich hierdurch als schwache Säure zu erkennen, während sie Hämateïn blau färbt, und daher gegen letzteren Farbstoff die Rolle einer Basis spielt. Ebenso röthen salpetersaures Bleioxyd und essigsaures Bleioxyd die Lackmustinctur, färben aber Hämateïn blau. Die Basis der Lackmustinctur entzieht daher den beiden Bleisalzen die Säure; die gefärbte Säure wird frei gemacht und die blaue Lackmustinctur hierdurch geröthet. Die rothe Säure des Hämateïns entzieht im Gegentheil dem salpetersauren und essigsauren Bleioxyd die Basis und bildet damit ein blaues Salz.

272. Wir wollen uns zuerst mit den Salzen der Schwefelsäure beschäftigen.

Die Schwefelsäure röthet die blaue Lackmustinctur lebhaft, und diese Reaction ist so empfindlich, dass ein Zehntausendstel Schwefelsäure, die man mit Wasser vermischt, sie noch sehr deutlich zeigt. Kali färbt dagegen die vorher durch Säuren geröthete Lackmustinctur wieder blau, und zwar auf eben so empfindliche Weise, wie die Schwefelsäure die blaue Tinctur röthet.

Durch vorsichtiges Vermischen von verdünnter Schwefelsäure mit Kalilösung kann man, bei gehöriger Sorgfalt, eine Flüssigkeit erhalten, welche gegen Lackmustinctur keine alkalische Reaction zeigt, und doch auch nicht sauer reagirt; in dieser Lösung würde ein einziger Tropfen verdünnter Schwefelsäure sogleich eine saure Reaction des Lackmus bewirken.

Die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure wurden, wie man sagt, durch die alkalischen Eigenschaften des Kalis **neutralisirt**: es hat eine **Sättigung**, **Neutralisation** der Säure durch die Basis hinsichtlich ihrer Wirkung auf Lackmustinctur stattgefunden. Verdampft man die Flüssigkeit zur Trockniss, so bleibt ein krystallinisches Salz, das schwefelsaure Kali.

Dieses Salz enthält, wie die Analyse desselben zeigt, Schwefelsäure und Kali in dem Verhältniss, dass die Säure dreimal mehr Sauerstoff enthält, als die Basis, und da man Aequivalent des Kaliums die Menge desselben nennt, welche sich mit 8 Theilen Sauerstoff (1 Aeq. Sauerstoff) vereinigt, so folgt, dass die Formel des schwefelsauren Kalis $KO.SO_3$ geschrieben werden muss.

Sättigt man auf die nämliche Weise die Schwefelsäure genau mit Natron oder Lithion, so erhält man schwefelsaures Natron oder schwefelsaures Lithion. **In diesen Salzen ist der**

Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure genau dreimal so gross, als der Sauerstoffgehalt der Basis.

Stellt man mit Baryt- oder Strontianlösungen, welche die rothe Lackmustinctur gleichfalls stark bläuen, denselben Versuch an, so sieht man, wie jeder Tropfen der Säure, den man zu der Lösung setzt, darin eine Trübung bewirkt, und dass sich ein weisser Niederschlag bildet, so lange, bis die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction angenommen hat. Die Flüssigkeit hinterlässt, wenn man sie filtrirt und eindampft, keinen Rückstand. Das unlösliche schwefelsaure Salz, welches sich niedergeschlagen hat, zeigt keine Reaction mit Lackmustinctur, aber man kann daraus noch nicht schliessen, dass es wirklich eine neutrale Verbindung ist, weil jeder Körper auf Lackmustinctur nur dann wirken kann, wenn er sich in Wasser löst, indem die Moleküle des Salzes mit denen des Farbstoffs in Berührung kommen müssen.

Die Analyse des hierbei erhaltenen schwefelsauren Baryts oder Strontians zeigt, dass auch hier die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält als die Basis. Die Chemiker betrachten daher diese Salze auch als neutral, obgleich ihre Neutralität durch Lackmus nicht direct nachgewiesen werden kann.

Die basischen Oxyde der Metalle aller übrigen Classen sind in Wasser sämmtlich unlöslich, so dass es nicht möglich ist, ihre Reaction unmittelbar durch Lackmus nachzuweisen. Durch Vereinigung derselben mit Schwefelsäure erhält man daraus schwefelsaure Salze, und obwohl diese Salze, wenn sie in Wasser löslich sind, Lackmustinctur im Allgemeinen röthen, so beträgt doch in allen der Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure dreimal so viel als der der Basen, wie in den neutralen schwefelsauren Salzen von Kali, Natron und Lithion.

Man ist übereingekommen, diejenigen schwefelsauren Salze als neutral zu betrachten, in welchen der Sauerstoffgehalt der Säure dreimal so gross ist als der Sauerstoffgehalt der Basis, welches auch immer die Reaction derselben auf Lackmus sein mag.

Kali, Natron und Lithion können mit der Schwefelsäure ausserdem noch andere Salze bilden, in welchen mehr Schwefelsäure als in dem neutralen Salz enthalten ist. Löst man diese Basen in überschüssiger Schwefelsäure auf, und verdampft die Lösung, so erhält man krystallisirte schwefelsaure Salze, in welchen die Säure sechsmal so viel Sauerstoff enthält als die Basis; dies sind die sauren oder zweifach schwefelsauren Salze.

273. Sättigt man eine Lösung von Kali genau mit Salpeter-

säure, so krystallisirt beim Verdampfen der Flüssigkeit ein Salz, in welchem die Säure fünfmal so viel Sauerstoff enthält als die Basis. In ähnlicher Weise kann man mit den übrigen Metalloxyden der ersten Classe verfahren, und wird stets vollkommen neutral reagirende salpetersaure Salze erhalten, welche beim Verdampfen der Lösung krystallisiren. In allen diesen Salzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Säure das Fünffache von dem der Basis.

Auch die Metalloxyde der übrigen Classen lösen sich in Salpetersäure auf und geben beim Verdampfen krystallisirte Salze. Alle diese salpetersauren Salze zeigen sämmtlich zwischen dem Sauerstoffgehalt der Säure und dem der Basis das Verhältniss von 5 : 1, aber ihre Lösungen besitzen eine stark saure Reaction.

Man betrachtet diejenigen salpetersauren Salze als neutral, in welchen die Säure fünfmal soviel Sauerstoff enthält, als die Basis, welches auch immerhin ihre Reaction auf Lackmus sein mag.

274. Das Wasser verhält sich gegen starke Säuren wie eine Basis. Das Schwefelsäurehydrat $HO . SO_3$ lässt sich daher als eine den neutralen Salzen entsprechende Verbindung betrachten, weil das Verhältniss des Sauerstoffs in der Säure zu dem in der Basis wie 3 : 1 ist. Aus demselben Grunde wäre das erste Salpetersäurehydrat ein neutrales salpetersaures Salz, dessen Basis Wasser ist.

Verbindet man also wasserhaltige Schwefelsäure oder Salpetersäure mit den Basen, so kann man annehmen, dass diese Basen auf schon fertig gebildete Salze, nämlich schwefelsaures oder salpetersaures Wasser wirken, und dass die Basis das Wasser aus seiner Verbindung mit der Säure verdrängt und dessen Stelle einnimmt, weil es grössere Verwandtschaft zu der Säure besitzt.

275. In den beiden angeführten Beispielen wurde die Zusammensetzung der neutralen Salze dadurch festgestellt, dass man die Mengen von Kali, Natron oder Lithion bestimmte, welche zur genauen Sättigung derselben Menge von Schwefelsäure oder von Salpetersäure erforderlich waren. Man findet nun, dass in diesen Mengen von Basen dieselbe Menge von Sauerstoff enthalten ist, und dieses ist in den krystallisirten Salzen der beiden Säuren mit anderen Metalloxyden auch der Fall. Wir können daher dieses höchst merkwürdige Gesetz in der Weise ausdrücken: Die mit derselben Menge von Schwefelsäure (oder von Salpetersäure) in den neutralen Salzen verbundenen Mengen von Basen, enthalten genau

gleich viel Sauerstoff. Berechnet man die Menge der verschiedenen Basen auf die Gewichte von Schwefelsäure und von Salpetersäure, welche man zur Darstellung ihrer Aequivalente gewählt hat, und bezeichnet dieselben mit a, b, c, d . . ., so kann man sagen: Wenn das Aequivalent Schwefelsäure A mit den Gewichten a, b, c, d . . . von Kali, Natron, Baryt, Kalk u. s. w neutrale Salze bildet, so bildet auch das Aequivalent Salpetersäure B mit denselben Gewichten a, b, c, d . . . dieser Basen neutrale Salze, so dass also die Mengen a, b, c, d, welche in Beziehung zu demselben Gewicht A Schwefelsäure einander äquivalent sind, auch in Beziehung auf das Gewicht B Salpetersäure gleichwerthig sind.

276. Wir wollen jetzt die Verbindungen der schwachen Säuren näher betrachten, und sehen, auf welche Weise man zur Bestimmung der Zusammensetzung ihrer neutralen Salze gelangen kann.

277. Beim Einleiten von schwefeligsaurem Gas in eine concentrirte Kalilösung, bis nichts mehr davon aufgenommen wird, schlägt sich ein krystallisirtes Salz nieder, welches viermal so viel Sauerstoff in der Säure enthält als in der Basis. Löst man dieses Salz in Wasser auf und versetzt es mit eben so viel Kali, als es schon enthält, so bekommt man beim Verdampfen der Lösung abermals ein krystallisirtes Salz, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff enthält als die Basis.

Welches von diesen beiden Salzen ist das neutrale? Die Chemiker lassen sich bei der Entscheidung durch folgende Betrachtungen leiten.:

Stellt man mit den verschiedenen Metalloxyden schwefeligsaure Salze dar, so erhält man nur mit denen der ersten Classe zwei Reihen von Salzen, welche den zwei Verbindungen der schwefeligen Säure mit Kali entsprechen; mit den Metallen der anderen Classen kann man nur eine einzige Reihe von Salzen darstellen, in welchen der Sauerstoffgehalt der Säure doppelt so gross ist als der Sauerstoffgehalt der Basen. Man ist daher übereingekommen, diese schwefeligsauren Salze, welche mit den meisten Metalloxyden hervorgebracht werden können, neutral zu nennen. Das neutrale schwefeligsaure Kali erhält also die Formel:

$$KO \,.\, SO_2,$$

und das schwefeligsaure Salz, welches zweimal so viel schwefelige Säure enthält, wird als saures Salz oder als zweifach schwefeligsaures Kali angesehen, wonach seine Formel:

$$KO . 2SO_2$$

geschrieben wird.

278. Bei den kohlensauren Salzen zeigen sich ähnliche Verhältnisse. Sättigt man eine Kalilösung mit Kohlensäure, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Salz in Krystallen ab, worin der Sauerstoffgehalt der Säure das Vierfache von dem der Basis ist. Löst man dieses Salz wieder in Wasser auf und versetzt es mit eben so viel Kali, als schon darin vorhanden ist, so kann man beim Verdampfen der Flüssigkeit ein neues kohlensaures Kali krystallisirt erhalten, worin die Säure doppelt so viel Sauerstoff enthält als die Basis. Das erste Salz reagirt alkalisch, das zweite kaum merklich. Natron und Lithion geben zwei ähnliche kohlensaure Verbindungen. Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia bilden gleichfalls kohlensaure Salze, die man in der Natur häufig in schönen Krystallen findet. In diesen letzteren kohlensauren Salzen verhält sich der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis wie 2 : 1. Sie sind in Wasser nicht löslich, lösen sich aber in kleiner Menge in kohlensäurehaltigem Wasser auf, und man kann annehmen, dass in diesem Falle in der Flüssigkeit kohlensaure Salze gelöst sind, in welchen die Säure viermal so viel Sauerstoff enthält wie die Basis, obwohl es noch nicht gelungen ist, diese Salze in krystallisirter Form darzustellen. Beim Abdampfen scheidet die Flüssigkeit stets nur solche Salze aus, in welchen der Sauerstoffgehalt der Säure doppelt so gross ist als der der Basis. Auch mit den übrigen Metalloxyden kennt man keine Verbindungen, in welchen der Sauerstoffgehalt der Kohlensäure viermal so gross ist als der Sauerstoff der Metalloxyde, wohl aber solche, in welchen er doppelt so gross ist.

Diese Betrachtungen haben die Chemiker veranlasst, diejenigen kohlensauren Salze neutral zu nennen, in welchen die Säure doppelt so viel Sauerstoff als die Basis enthält. Die Formel des neutralen kohlensauren Kalis ist hiernach $KO . CO_2$, und das zweite Salz ist saures kohlensaures Salz von der Formel:

$$KO . 2CO_2.$$

279. Auch die Borsäure bildet mit den Alkalien zwei Salze, welche beide eine alkalische Reaction besitzen. Löst man Borsäure in einer Natronlösung auf, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit ein Salz, worin der Sauerstoffgehalt der Säure das Sechsfache von dem der Basis ist. Dieses Salz giebt, beim Zusammenschmelzen mit eben so viel Natron, als es schon enthält, ein neues, in Wasser lösliches Salz, welches aus Wasser krystallisirt dargestellt werden kann. In diesem Salz enthält die

Borsäure nur dreimal so viel Sauerstoff als das Natron. Welches von diesen beiden Salzen ist nun neutral zu nennen? Man findet hier bei der Wahl noch mehr Schwierigkeiten, als bei den schwefeligsauren und den kohlensauren Salzen, weil die borsauren Salze bis jetzt weniger vollständig untersucht sind als diese letzteren. Die Chemiker sind daher auch nicht ganz darüber einig, und während einige das erste borsaure Salz, welches wir erwähnt haben, als das neutrale Salz betrachten, wodurch es die Formel $NaO \,.\, Bo_2O_6$ erhält, in welchem Falle das zweite Salz ein basisches Salz nach der Formel $2\,NaO \,.\, Bo_2O_6$ wird, sind andere dagegen der Ansicht, dass das zweite Salz neutral sei, und ihm die Formel $NaO \,.\, BoO_3$ zukomme. Es muss hiernach das erste Salz ein saures Salz, und nach der Formel $NaO \,.\, 2\,BoO_3$ zusammengesetzt sein.

280. Ganz besonders schwer ist es bei manchen, selbst starken Säuren, zu bestimmen, welches Salz als neutrales betrachtet werden muss, wenn diese Säure nämlich zu denjenigen gehört, welche man mehrbasische Säuren nennt. Die neutralen Salze dieser Säuren enthalten nicht ein einziges, sondern mehrere Aequivalente Basis. Wir wollen als Beispiel die Phosphorsäure nehmen und zeigen, welchen Grundsätzen man bei der Feststellung der neutralen Salze gefolgt ist. Wie wir (163.) gesehen haben, kann die Phosphorsäure in drei verschiedenen Zuständen erhalten werden. Die durch Auflösen von Phosphor in Salpetersäure dargestellte Säure weicht in ihrem Verhalten von der durch Verbrennen des Phosphors in Sauerstoffgas dargestellten Säure bedeutend ab, und wenn man sie beide mit Basen neutralisirt, so erhält man ganz verschiedene Salze. Ausser diesen beiden Modificationen der Phosphorsäure kennt man noch eine dritte, welche gleichfalls von den Salzen der zwei anderen Modificationen der Phosphorsäure verschiedene Verbindungen liefert. Wir wollen an dieser Stelle nur die Salze der durch Auflösen des Phosphors in Salpetersäure dargestellten Phosphorsäure (gewöhnliche Phosphorsäure) betrachten.

Setzt man zu einer Natronlösung einen grossen Ueberschuss von Phosphorsäure und verdampft die Flüssigkeit, so erhält man ein krystallisirtes Salz, in welchem der Sauerstoffgehalt der Phosphorsäure fünfmal so gross ist als der Sauerstoffgehalt des Natrons.

Dieses Salz geht, wenn man es in Wasser löst und wieder so viel Natron zusetzt, als es schon enthält, in eine andere Verbindung über, welche man beim Verdampfen krystallisirt erhält.

In diesen Krystallen verhält sich der Sauerstoffgehalt der Phosphorsäure zu dem Sauerstoffgehalt des Natrons wie 5 : 2. Löst man dieses Salz abermals auf und setzt einen Ueberschuss von Natronlösung zu, so kann man beim Verdunsten ein drittes phosphorsaures Natron krystallisirt erhalten, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis im Verhältniss von 5 : 3 steht.

Das erste phosphorsaure Natron hat eine saure Reaction, die beiden anderen reagiren alkalisch.

Es hat sich nun gezeigt, dass diese drei Salze eine ähnliche Constitution besitzen; sie enthalten alle auf 1 Aeq. Phosphorsäure 3 Aeq. Basis, indem in einigen das Wasser die Stelle einer Basis vertritt. Diese drei Salze unterscheiden sich also durch die Menge von fixer Basis (Natron), welche sie enthalten; in dem letzten Salz sind die 3 Aeq. Basis 3 Aeq. Natron, in dem zweiten phosphorsauren Salz werden die 3 Aeq. Basis durch 2 Aeq. Natron und 1 Aeq. Wasser dargestellt, und das erste Salz enthält 1 Aeq. Natron und 2 Aeq. Wasser an der Stelle der 3 Aeq. Basis. Wie wir (274.) erwähnt haben, spielt das Wasser gegen starke Säuren die Rolle einer Basis, und es kann aus diesen phosphorsauren Salzen nicht entfernt werden, ohne dass sie eine Zersetzung erleiden, ausser wenn man an die Stelle des Wassers eine äquivalente Menge einer anderen Basis bringt.

281. Durch die Betrachtungsweise, dass das Wasser die Fähigkeit besitzt, in den Salzen die Rolle einer Basis zu spielen, haben die Ansichten der Chemiker hinsichtlich der Classification der Salze eine bedeutende Aenderung erlitten. In den neutralen Salzen ist nämlich alles Wasser des Säurehydrats durch eine äquivalente Menge eines Metalloxyds ersetzt, in den sauren Salzen dagegen ist nur ein Theil des Wassers durch Metalloxyd vertreten, beide besitzen aber wesentlich dieselbe Constitution. So enthält z. B. das krystallisirte saure schwefelsaure Kali, $KO, HO \, . \, 2SO_3$, ein Aequivalent Wasser, welches nicht ohne Zersetzung des Salzes durch die Hitze allein ausgetrieben werden kann. Man hat demnach Grund, dieses Salz als eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Wasser (Schwefelsäurehydrat) anzusehen und seine Formel: $KO . SO_3 + HO . SO_3$ zu schreiben. In diesem Salz ist also nur ein Theil des in dem Schwefelsäurehydrat enthaltenen Wassers durch Kali vertreten, und gerade die Hälfte ist darin unverändert geblieben. Dieselbe Ansicht kann man auf die Mehrzahl der übrigen sauren Salze ausdehnen, und indem man sie allgemein auffasst, muss man diejenigen Salze neutral nennen, in welchen sämmtliches Wasser

des Säurehydrats durch eine äquivalente Menge von Metalloxyd ersetzt ist, während in den sauren Salzen diese Vertretung nur theilweise stattgefunden hat. In diesem Sinne ist also das phosphorsaure Natron mit 3 Aeq. Natron das neutrale Salz, und die beiden anderen Verbindungen der Phosphorsäure mit Natron sind saure Salze.

282. Haloïdsalze. Beim Zusammenbringen einer Sauerstoffbasis mit einer Wasserstoffsäure verbinden sich beide Körper nicht einfach mit einander, sondern es findet eine wechselseitige Zersetzung statt. Der Wasserstoff der Säure verbindet sich mit dem Sauerstoff der Basis zu Wasser, und das elektropositive Element der Basis, das Metall nämlich, tritt mit dem elektronegativen Element der Wasserstoffsäure zu einer binären Verbindung zusammen, welche dem angewandten Metalloxyd entsprechend zusammengesetzt ist. Aus Kali und Chlorwasserstoffsäure entsteht in dieser Weise Chlorkalium und Wasser:

$$KO + HCl = KCl + HO.$$

Eisenoxyd und Chlorwasserstoffsäure bilden Anderthalbfach-Chloreisen und Wasser:

$$Fe_2O_3 + 3HCl = Fe_2Cl_3 + 3HO.$$

Die Wasserstoffsäuren sättigen die Basen gewöhnlich eben so vollkommen, wie die starken Sauerstoffsäuren. So kann eine Kalilösung durch Chlorwasserstoffsäure, welche für sich Lackmus stark röthet, vollkommen neutralisirt werden, und beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man nur Wasser und Chlorkalium.

283. Die binären Verbindungen der Metalle mit denjenigen Metalloïden, welche Wasserstoffverbindungen von saurer Natur einzugehen vermögen, haben ähnliche physikalische Eigenschaften wie die Sauerstoffsalze, und in allen chemischen Reactionen, welche bei Gegenwart von Wasser vor sich gehen, verhalten sie sich wie einfache Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Sauerstoffbasen. Man hat daher diese salzartigen Verbindungen des Chlors, Broms und Jods Haloïdsalze genannt; die Metalloïde selbst nennt man daher auch Halogene. Erhitzt man z.B. Chlorkalium mit Schwefelsäurehydrat, so entsteht schwefelsaures Kali, und Chlorwasserstoffsäure wird ausgetrieben. Die Zersetzung findet also genau in derselben Weise statt, wie wenn man eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Kali durch eine stärkere Säure zerlegt hätte. Folgende Gleichung stellt diesen Vorgang dar:

$$KCl + HO \,.\, SO_3 = HCl + KO \,.\, SO_3.$$

Diese Zersetzung entspricht genau der bei dem Behandeln von salpetersaurem Kali mit Schwefelsäurehydrat stattfindenden,

wobei neben Salpetersäurehydrat gleichfalls schwefelsaures Kali entsteht:

$$KO.NO_5 + HO.SO_3 = HO.NO_5 + KO.SO_3.$$

Auch die Bildung der Haloïdsalze aus Metalloxyden und Wasserstoffsäuren wird der Entstehung der Sauerstoffsalze entsprechend, wenn man letztere aus Metalloxyden und dem Hydrat der Säure darstellt. So entspricht die Bildungsgleichung des Chlornatriums aus Chlorwasserstoffsäure und Natriumoxyd:

$$NaO + HCl = NaCl + HO$$

genau der des schwefelsauren Natrons aus Schwefelsäurehydrat und Natriumoxyd:

$$NaO + HO.SO_3 = NaO.SO_3 + HO.$$

284. Die Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur fast sämmtlich feste Körper. Die durch Vereinigung einer farblosen Säure mit einer farblosen Basis entstandenen Salze sind selbst ungefärbt. Eine gefärbte Basis bildet dagegen mit den verschiedenen farblosen Säuren gefärbte Salze, welche, aus Wasser krystallisirt, fast alle dieselbe Farbe besitzen; die durch Verbindung ungefärbter Basen mit einer gefärbten Säure entstandenen Salze nähern sich im Allgemeinen der Färbung der freien Säure.

Der Geschmack der löslichen Salze ist in den meisten Fällen von der Basis abhängig; die Natronsalze haben z. B. einen rein salzigen, dem des gewöhnlichen Kochsalzes ähnlichen Geschmack, die Kalisalze schmecken dagegen salzig und etwas bitter; die Magnesiasalze besitzen alle eine unerträgliche Bitterkeit; die Alaunerdesalze schmecken süss und zusammenziehend u. s. w. Es kommt aber auch häufig vor, dass der Geschmack des Salzes durch den Einfluss der Säure wesentlich bedingt ist, wie z. B. in den schwefeligsauren Salzen, den Salzen der Metallsäuren und den Sulfosalzen.

285. Man kann viele Salze sowohl wasserfrei, als auch in Verbindung mit einer gewissen Menge von Wasser darstellen. Eine grosse Anzahl löslicher Salze vereinigt sich bei der Abscheidung aus wässeriger Lösung mit Wasser, welches den Namen **Krystallwasser** erhalten hat. Die Menge von Krystallwasser, welche ein Salz bei seiner Krystallisation in **derselben Temperatur und aus der nämlichen Flüssigkeit** aufnimmt, ist stets gleich gross, und sie steht, in Aequivalenten ausgedrückt, mit der Anzahl der in dem Salze enthaltenen Anzahl von Säure- oder Basisäquivalenten in einem einfachen Verhältniss. **Das Krystallwasser der Salze befolgt also das Gesetz der**

bestimmten Proportionen, welches in allen übrigen chemischen Verbindungen gefunden wird.

286. Ein und dasselbe Salz vereinigt sich häufig bei seiner Abscheidung aus derselben Flüssigkeit mit verschiedenen Mengen von Krystallwasser, wenn die Temperatur verschieden ist. Das schwefelsaure Natron nimmt z. B., wenn es aus einer Lösung unter 33° sich abscheidet, 10 Aeq. Krystallwasser auf, während es wasserfrei krystallisirt, im Falle die Temperatur der Lösung 33° übersteigt. Das aus wässeriger Lösung in einer Temperatur unter + 6° sich abscheidende schwefelsaure Manganoxydul hat die Formel: $MnO . SO_3 + 7 HO$; dasselbe krystallisirt zwischen + 6° und + 20° mit 5 Aeq. Wasser: $MnO . SO_3 + 5 HO$, und wenn es zwischen + 20° und 30° krystallisirt, so nimmt es nur 4 Aeq. Wasser auf, so dass seine Formel dann $MnO . SO_3 + 4 HO$ ist. Die Krystallformen dieser verschiedenen Hydrate desselben Salzes weichen von einander ab und lassen sich nicht auf einander zurückführen, woraus sich ergiebt, dass das Krystallwasser der Salze einen eben so grossen Einfluss auf die Gestalt ausübt, als die anderen Bestandtheile derselben. Das schwefelsaure Manganoxydul $MnO . SO_3 + 7 HO$ verliert über + 10° schnell seine Durchsichtigkeit, es verwittert und zerfällt in Staub. Nach einiger Zeit enthält die Masse nur noch 5 Aequivalente Krystallwasser, so dass das Salz sogar in fester Form die ihm in dieser Temperatur zukommende Zusammensetzung angenommen hat, mit welcher es aus einer Lösung bei + 10° sich abgeschieden haben würde. Das schwefelsaure Salz $MnO . SO_3 + 5 HO$ zerfällt in gleicher Weise, wenn es längere Zeit einer Temperatur von 30° ausgesetzt wird, und verliert dabei 1 Aeq. Wasser. Erhitzt man das Salz $MnO . SO_3 + 4 HO$ auf 100°, so verliert es noch 3 Aeq. Wasser, aber das letzte Aequivalent Wasser wird von ihm zurückgehalten, und man muss das Salz über 250° erhitzen, um es ganz davon zu befreien. Das schwefelsaure Manganoxydul besitzt also, je nach den Umständen, unter welchen es krystallisirte, folgende Zusammensetzung:

$MnO . SO_3$, wasserfreies Salz, durch Erhitzen auf 300° erhalten;
$MnO . SO_3 + HO$, durch Erhitzen der Krystalle auf 200° erhalten,
$MnO . SO_3 + 4 HO$, zwischen + 20° und + 30° krystallisirt,
$MnO . SO_3 + 5 HO$, zwischen + 6° und + 20° krystallisirt,
$MnO . SO_3 + 7 HO$, unter + 6° krystallisirt erhalten.

287. Die wasserhaltigen Salze verlieren demnach bei allmälig steigender Temperatur nach und nach ihr Krystallwasser.

Es ist natürlich anzunehmen, dass das Wasser, welches in niederer Temperatur abgegeben wird, durch geringere Verwandtschaft in der Verbindung gehalten ist, als das zurückbleibende Wasser. Aus diesem Grunde ist es von grossem Interesse, diesen allmälig stattfindenden Wasserverlust sorgfältig zu verfolgen, um jedem Theil des Wassers die ihm in Wirklichkeit zukommende Rolle zuschreiben zu können. Ein wasserhaltiges Salz verliert ausserdem häufig sein Wasser, nur indem es eine vollständige Aenderung in seiner Constitution und allen seinen chemischen Eigenschaften erleidet. Das bei niederer Temperatur krystallisirte phosphorsaure Natron hat die Formel $2\,NaO\,.\,PO_5 + 25\,HO$; es verwittert an der Luft und verliert dabei einen Theil seines Wassers. Lässt man dasselbe bei $+ 33^0$ krystallisiren, so nimmt es weniger Wasser auf, und diese an der Luft unveränderlichen Krystalle haben die Formel $2\,NaO\,.\,PO_5 + 15\,HO$. Erhitzt man das Salz auf etwa 150^0, so erhält man ein phosphorsaures Salz mit 1 Aeq. Wasser: $2\,NaO\,.\,PO_5 + HO$. Diese verschiedenen wasserhaltigen Salze geben nach abermaligem Auflösen in Wasser, und beim Krystallisiren in niedriger Temperatur, wieder die ursprünglichen Krystalle $2\,NaO\,.\,PO_5 + 25\,HO$. Die allmälige Entfernung des Wassers hat also das Salz nicht so weit verändert, dass es nicht in Berührung mit Wasser seine ursprüngliche Zusammensetzung annehmen könnte. Beim Erhitzen zum Rothglühen verliert aber das phosphorsaure Natron auch das letzte Wasseräquivalent und erleidet hierdurch eine vollständige Veränderung; denn beim Wiederauflösen in Wasser und Krystallisiren erhält man nicht mehr das gewöhnliche wasserhaltige phosphorsaure Natron, sondern in ihrer Gestalt und ihren chemischen Reactionen ganz abweichende Krystalle. Das letzte Wasseräquivalent spielt also in diesem Salz eine viel wichtigere Rolle als die anderen, weil man es nicht, ohne vollkommen die Natur des Salzes zu ändern, austreiben kann. Man nennt dieses Wasser Constitutionswasser, während das andere den Namen Krystallwasser führt.

288. Viele Krystalle verlieren einen Theil ihres Krystallwassers bei gewöhnlicher Temperatur an der nicht mit Feuchtigkeit gesättigten Luft, leichter noch, wenn die Luft ganz trocken ist. Diese Entwässerung der Salze kann man häufig ziemlich weit treiben, wenn man sie unter einer Glocke neben eine, concentrirte Schwefelsäure enthaltende Schale bringt und dieselbe luftleer macht. Indem man die Menge des Salzes hierbei wägt und den Gewichtsverlust, welchen das Salz erleidet, bestimmt,

kann man die Menge des aus dem Salz unter diesen Umständen entfernbaren Wassers ermitteln.

289. Die Salze, welche viel Krystallwasser enthalten, schmelzen häufig beim Erhitzen in diesem Krystallwasser; man kann eine solche Flüssigkeit als eine Auflösung des wasserfreien Salzes in dem Krystallwasser betrachten. Fährt man fort zu erhitzen, so verdampft das Wasser allmälig und die Masse wird fest, kann aber bei stärkerem Erhitzen abermals schmelzen; dieses Schmelzen des entwässerten Salzes unterscheidet man von dem Schmelzen in dem Krystallwasser, und nennt es glühenden Fluss.

290. Gewisse wasserfreie Salze verursachen, wenn man sie auf glühende Kohlen wirft, kleine Detonationen. Es gehört hierher das gewöhnliche Kochsalz. Man sagt in diesem Fall, das Salz verknistere im Feuer. Häufig wird das Verknistern durch kleine Mengen von Wasser verursacht, welches zwischen den einzelnen Blättern der Krystalle eingeschlossen ist; das Wasser verwandelt sich beim Erhitzen rasch in Dampf und bewirkt durch das Zersprengen des Krystalls kleine Detonationen. Die geringe Wärmeleitungsfähigkeit eines Krystalls ist auch häufig die Ursache des Decrepitirens, weil in jedem einzelnen Krystall eine Menge kleiner Sprünge entsteht.

Einwirkung der Elektricität.

291. Der elektrische Strom zersetzt die Salze, namentlich in ihrer wässerigen Lösung, leicht. Eine starke Volta'sche Säule kann eine sehr weitgehende Zersetzung bewirken, und selbst eine Trennung in die einzelnen Elemente herbeiführen. Ein schwacher Strom verursacht dagegen nur eine Spaltung des Salzes in die Säure und die Basis. Erstere geht an den positiven Pol, die Basis begiebt sich an den negativen Pol. Diese Zersetzung lässt sich durch folgenden Versuch sehr deutlich darstellen: In eine gebogene Röhre *a b c* (Fig. 115) giesst man eine Lösung eines neutralen Salzes, z. B. von schwefelsaurem Kali, die man mit ein wenig Veilchensyrup violett gefärbt hat. Der Farbstoff dieses Syrups wird durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt. Man taucht die beiden Pole der elektrischen Batterie, welche in Platindrähten endigen, durch die beiden Enden der U-förmigen Röhre in die Flüssigkeit. In dem Schenkel *a b*, in welchen der positive Pol taucht, färbt sich die

Fig. 115.



Flüssigkeit roth; in dem Schenkel *b c*, worin der negative Pol sich befindet, wird die Flüssigkeit grün gefärbt. Nach einiger Zeit ist diese Trennung sehr deutlich zu sehen, und sie bleibt bestehen, so lange der elektrische Strom anhält. Nimmt man aber die Drähte weg, so vermischen sich die Flüssigkeiten in beiden Schenkeln allmälig mit einander, es entsteht wieder schwefelsaures Kali, und die Flüssigkeit färbt sich wie zuvor gleichmässig violett. Dieselbe Wirkung kann man natürlich sogleich erhalten, wenn man durch Schütteln der Röhre ein rasches Vermischen des Flüssigkeit in beiden Schenkeln derselben herbeiführt.

Löslichkeit der Salze.

292. Es ist von grosser Wichtigkeit, die Löslichkeit der Salze in den verschiedenen Flüssigkeiten zu kennen, da das Verfahren, um aus einer Mischung verschiedener Salze sie einzeln zu gewinnen, auf die Unterschiede in der Löslichkeit sich stützt. Auch viele Bereitungsweisen der Salze beruhen auf Unterschieden in der Löslichkeit derselben.

Das gewöhnliche und wichtigste Lösungsmittel der Salze ist das Wasser, in welchem sehr viele Salze, und häufig in beträchtlicher Menge löslich sind. Einige lösen sich auch in Weingeist und wenige in Aether.

Da die Löslichkeit der Salze in den Flüssigkeiten mit der Temperatur wechselt, so muss man sie für die verschiedenen Grade der Thermometerscala bestimmen, von den niedrigsten Temperaturgraden an, bis zu dem höchsten, nämlich demjenigen, in welchem die gesättigte Lösung des Salzes bei gewöhnlichem Luftdruck kocht.

Die Löslichkeit der Salze wird im Allgemeinen bei steigender Temperatur grösser, doch werden wir in der Folge mehrere Ausnahmen davon kennen lernen.

293. Man kann auf zweierlei Weise bei einer bestimmten Temperatur eine mit einem Salz gesättigte Lösung erhalten. Man giesst entweder das Lösungsmittel auf überschüssiges Salz, so dass die Salzstücke über die Oberfläche der Flüssigkeit hervorragen, und erhält das Ganze einige Stunden lang in der

Temperatur, in der man die Löslichkeit bestimmen will. Die abgegossene Flüssigkeit enthält hierauf die Menge von Salz aufgelöst, welche sie bei der beobachteten Temperatur in Berührung mit dem krystallisirten Salz aufzunehmen fähig ist; diese Lösung nennt man gesättigt. Oder man bewerkstelligt die Lösung in einer höheren Temperatur als in der man die Löslichkeit eines Salzes bestimmen will, und lässt die Flüssigkeit hierauf langsam bis zu der bestimmten Temperatur erkalten, welche man während einer Viertelstunde etwa unverändert erhält. Es scheidet sich hierbei während des Erkaltens ein Theil des Salzes ab, und nur diejenige Menge davon bleibt gelöst, welche die Flüssigkeit bei der gegebenen Temperatur gelöst zu behalten im Stande ist. Durch Versuche hat man nun gefunden, dass die Lösungen bei der nämlichen Temperatur gleich viel Salz gelöst enthalten, mag man auf die eine oder andere Weise verfahren. Verfährt man indessen nach der zweiten Weise, so muss man einige Vorsichtsmaassregeln treffen, wenn man sich vor Irrthümern sicher stellen will. Es hat sich nämlich gezeigt, dass bei dem Erkalten einer Lösung dieselbe nicht immer den Theil des Salzes, welcher in der niederen Temperatur nicht mehr aufgenommen werden würde, abscheidet, sondern dass die Lösung bei dem Erkalten mehr Salz gelöst behält, als der Löslichkeit des Salzes in niederer Temperatur entspricht. Solche Lösungen nennt man übersättigt. Wirft man in eine übersättigte Lösung einen Krystall des nämlichen Salzes, welches die Lösung enthält, so scheidet sich der überschüssig gelöste Theil des Salzes sogleich aus, und nach wenigen Augenblicken enthält die Flüssigkeit nur noch die Menge von Salz gelöst, welche sie auch aufzulösen im Stande ist.

Häufig kann man auch durch lebhaftes Schütteln, oder durch Eintauchen eines eckigen oder rauhen Körpers eine rasche Abscheidung des im Ueberschuss gelösten Salzes bewirken, ähnlich wie man das Gestehen einer unter den Gefrierpunkt abgekühlten Flüssigkeit herbeiführt. In der Ruhe kann man z. B. Wasser mehrere Grade unter seinen gewöhnlichen Gefrierpunkt erkalten, ohne dass es fest wird, was sogleich geschieht, wenn man in die Flüssigkeit ein Stückchen Eis wirft, oder eine eiserne Spitze eintaucht.

294. Das schwefelsaure Natron bietet ein sehr merkwürdiges Beispiel zu dieser Trägheit der Salztheilchen in einer Lösung dar. Die Löslichkeit dieses Salzes nimmt bei steigender Temperatur von 0 bis 33° rasch zu, von da an wird sie aber bei zuneh-

mender Temperatur kleiner; sie nimmt jedoch viel langsamer ab als sie vorher gestiegen war, so dass das Wasser beim Kochen noch weit mehr Salz gelöst enthält, als bei gewöhnlicher Temperatur. Uebergiesst man die warme und gesättigte Lösung mit Terpentinöl oder gewöhnlichem Brennöl, oder bedeckt man das Glas, worin die Lösung kochend bewerkstelligt wurde, nur mit einer Glasplatte, und lässt die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich kein Salz ab, selbst wenn die Lösung so weit erkaltet ist, dass sie nur noch die Hälfte von dem in der Lösung befindlichen Salz aufzulösen im Stande wäre. Man kann die Lösung auch bewegen, ohne dass eine Krystallisation eintritt. Nimmt man aber die Glasplatte ab, und taucht einen Stab von Glas, Eisen oder einem anderen Stoff in die Lösung, oder fährt damit durch die Oelschicht bis zur wässerigen Flüssigkeit, so schiessen, von dem Berührungspunkte ausgehend, eine Menge von Krystallblättern an, und die ganze Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallkuchen. Merkwürdig hierbei ist noch, dass ein frisch geglühter und dann wieder erkalteter Glasstab in die Flüssigkeit getaucht werden kann, ohne dass eine Krystallisation sogleich eintritt.

Man stellt gewöhnlich, um die Uebersättigung der Lösungen zu zeigen, den Versuch in der Weise an, dass man eine ausgezogene Glasröhre mit der warmen und gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron anfüllt, sie darin zum Kochen erhitzt und den ausgezogenen Theil der Röhre, so lange die Lösung noch heiss ist, zuschmilzt. Die kalt gewordene Lösung kann man so stark wie man will schütteln, ohne dass sie das überschüssig gelöste Salz abscheidet. Beim Abbrechen der Spitze krystallisirt das Salz augenblicklich, und die Flüssigkeit wird fest. Man bemerkt hierbei gleichzeitig ein bedeutendes Steigen der Temperatur, welches durch die bei dem Uebergang des gelösten schwefelsauren Natrons in den festen Zustand frei gewordene Wärme bewirkt wird. Alle Körper entbinden nämlich bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine gewisse Menge von Wärme, und dies findet auch in allen Fällen statt, wo ein Salz aus einer Lösung krystallisirt; sie wird aber nur dann bemerklich, wenn die Krystallisation reichlich und schnell erfolgt. Krystallisirt ein Körper nur langsam, zum Beispiel während des allmäligen Erkaltens einer Lösung, so wird durch die in Folge der Krystallisation entbundene Wärme die Geschwindigkeit des Erkaltens nur verzögert. Geschieht die Krystallisation durch freiwilliges Verdunsten, so geht sie noch langsamer vor sich; die verdampfte Flüssigkeit nimmt in diesem

Falle die frei werdende Wärme auf, welche dann nur durch äusserst feine Versuche nachgewiesen werden kann.

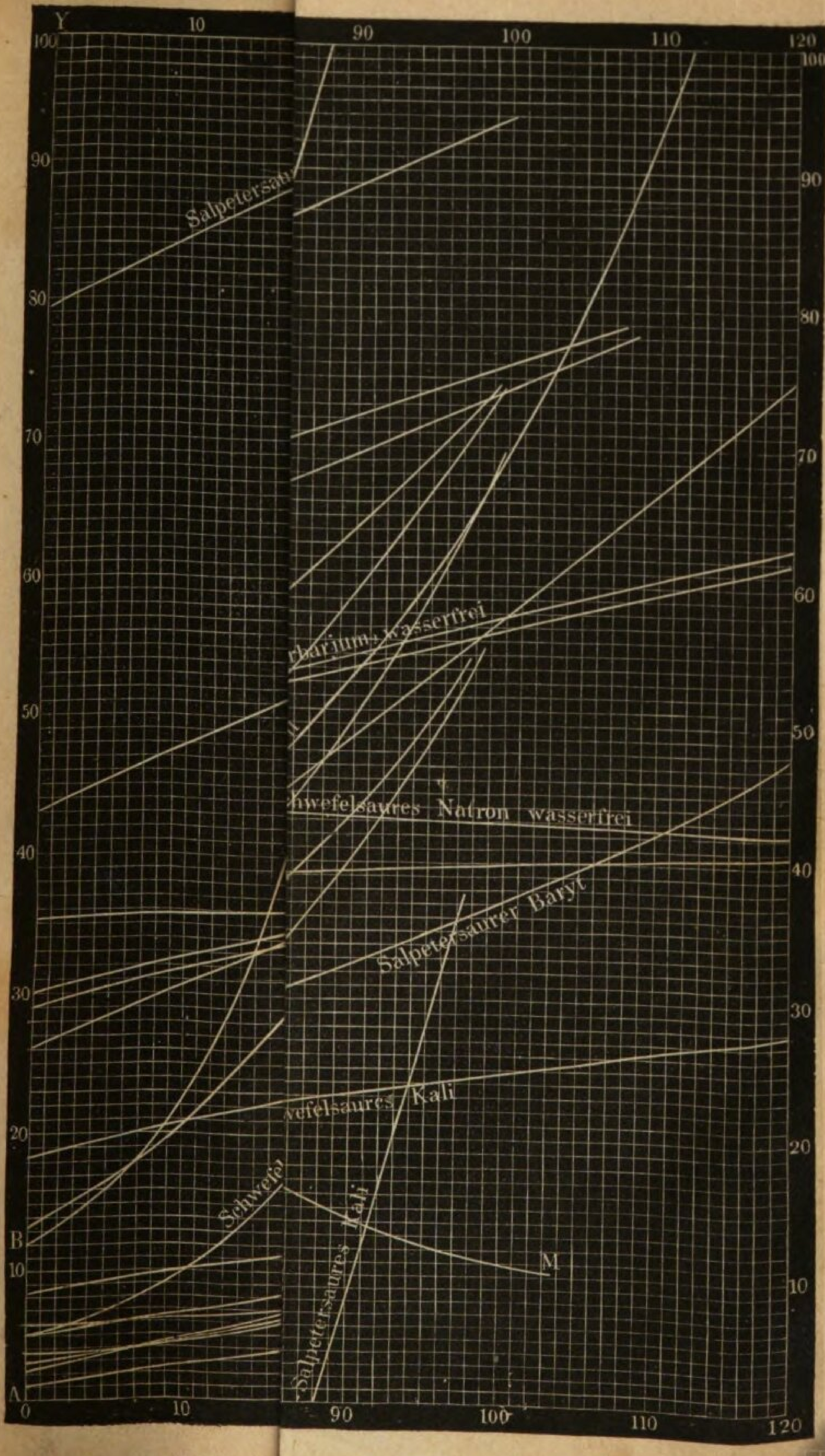
295. Man kann die Löslichkeit eines Krystallwasser enthaltenden Salzes auf zweierlei Weise ausdrücken; entweder giebt man die Menge des Salzes an, welche in einer gewissen Menge der, bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Lösung enthalten ist, oder man bezeichnet die zur Auflösung eines bestimmten Gewichts des wasserhaltigen Salzes in einer bestimmten Temperatur erforderliche Menge von Wasser. In dem ersten Fall bezieht man die Löslichkeit auf das wasserfreie Salz, und man schreibt dem Krystallwasser des Salzes eben so viel Wirkung bei der Lösung zu als dem zugesetzten Wasser. In dem zweiten Fall setzt man voraus, dass das wasserhaltige Salz noch in der Lösung existire, und nur das zugefügte Wasser auflösend wirke.

Mehrere wasserhaltige Salze schmelzen in ihrem Krystallwasser, einige in niederer, andere erst in höherer Temperatur. Bei der Temperatur, in welcher die Schmelzung erfolgt, löst ein bestimmtes Gewicht Wasser eine bestimmte Menge des wasserfreien Salzes auf, aber für dieselbe Temperatur ist die Löslichkeit des krystallisirten Salzes unendlich gross; ein Gramm Wasser würde bei dieser Temperatur eine unbegränzte Menge des krystallisirten Salzes auflösen, weil dieses schon in seinem Krystallwasser schmilzt.

296. Hat man die Löslichkeit eines Salzes für alle Temperaturen, von den niedrigsten an, bis zu derjenigen, in welcher die concentrirte Salzlösung bei gewöhnlichem Luftdruck siedet, bestimmt, so kann man die Beziehungen der Löslichkeit zu der Temperatur graphisch, durch eine Linie, darstellen, indem man die Temperaturen auf die Abscissenlinie, und auf die dazu gehörigen Ordinaten die Menge des von einer bestimmten Wassermenge gelösten Salzes aufträgt. Diese Curve lässt sich schon mit hinreichender Genauigkeit aus einer kleinen Anzahl (8 oder 10) an geeigneten Punkten direct bestimmter Löslichkeiten zeichnen, und die Curve dient alsdann zur Herleitung der Löslichkeiten für alle dazwischen liegenden Temperaturgrade.

Die beigefügte Tafel zeigt die Löslichkeit einer Anzahl Salze in Wasser. Die Horizontallinie AX ist in 120 gleiche Theile getheilt, von welchen jeder 1 Grad des Centesimalthermometers darstellt; der Punkt A entspricht dem Nullpunkt des Thermometers. Die Verticallinie AY ist in hundert unter sich gleiche Theile getheilt; man liest an ihr die Menge des von 100

Zu Seite 300.


Y
10
90
100
110
120
Salpetersau
rbarium, wasserfrei
hwefelsaures Natron wasserfrei
Salpetersaurer Baryt
wefelsaures Kali
Schwefe
Salpetersaures Kali
M
B
A
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

Thln. Wasser bei verschiedenen Temperaturen gelösten Salzes ab. Um diese Tafel auch für Salzmengen benutzen zu können, welche mehr als 100 Thle. auf 100 Thle. Wasser betragen, müsste sie nach der Verticallinie weiter ausgedehnt sein; man ist jedoch übereingekommen, statt dessen wieder von der untersten Horizontallinie zu beginnen und bei dem Ablesen der Ordinaten 100 Einheiten zuzurechnen. Auf diese Weise ist z. B. die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons mit 10 Aeq. Wasser auf der Tafel dargestellt. Wenig über 25° beträgt die Löslichkeit des Salzes (auf 100 Thle. Wasser) schon 100. Die Löslichkeitscurve desselben von 0 bis 25° ist auf der Tafel durch *B C* dargestellt; für die Temperaturen über 25° beginnt die Curve von der Abscissenachse *A X* bei *D*, wobei angenommen wird, dass die Linie *D E* eine Fortsetzung der Linie *B C* bezeichnen soll. Bei 30° ist die Löslichkeit schon 200, so dass die Fortsetzung der Linie *D E* wieder auf die Abscissenachse bei *F* versetzt wird. Die Löslichkeit zwischen 30° und 32° wird durch die Linie *F G* dargestellt, wobei den Ordinaten 200 zuzufügen ist. In derselben Weise setzt man die Löslichkeitscurven weiter fort.

297. Die Löslichkeit einer ziemlich grossen Anzahl von Salzen wächst proportional der Temperatur, so dass die Löslichkeitscurve sich kaum von der geraden Linie unterscheidet. Zuweilen ist diese Linie nur sehr wenig gegen die Abscissenlinie geneigt, wie z. B. die des Chlornatriums, dessen Löslichkeit bei steigender Temperatur nur wenig zunimmt. Die geraden Linien, welche die Löslichkeit des schwefelsauren Kalis, des Chlorkaliums, des Chlorbariums, der schwefelsauren Magnesia darstellen, sind mehr gegen die Abscissenachse geneigt. Die Löslichkeit des salpetersauren Baryts, chlorsauren Kalis und salpetersauren Kalis wird durch Curven dargestellt, welche ihre Convexität gegen die Abscissenachse richten, und namentlich steigt die Curve des letzten Salzes mit den zunehmenden Abscissen sehr bedeutend.

Die Löslichkeitscurve des schwefelsauren Natrons besitzt eine merkwürdige Form; diese Curve steigt rasch zwischen 0 und 33°, zeigt dort einen Rückkehrpunkt, von wo an die Curve sich gegen die Abscissenachse wendet, und dabei stets ihre convexe Seite derselben zuwendet. Dieser besondere Punkt der Löslichkeitscurve des schwefelsauren Natrons für die Abscisse 33° entspricht einer merkwürdigen Veränderung in der Constitution des Salzes, welche bei dieser Temperatur eintritt. Aus

einer Lösung des schwefelsauren Natrons krystallisirt nämlich in allen unter 33° liegenden Temperaturen das Salz $NaO . SO_3 + 10 HO$ (Glaubersalz); aber in Temperaturen über 33° krystallisirt nur wasserfreies Salz: $NaO . SO_3$. Der Rückkehrpunkt der Curve, für die Abscisse 33°, fällt also mit einer Veränderung in der Zusammensetzung des Salzes zusammen. Der erste Zweig der Curve, welcher zwischen 0 und 33° liegt, bezieht sich auf die Löslichkeit des wasserhaltigen, schwefelsauren Natrons; der zweite zwischen 33° und dem Siedepunkt der gesättigten Salzlösung liegende Zweig stellt die Löslichkeit eines anderen Salzes, des wasserfreien, schwefelsauren Natrons ($NaO . SO_3$) dar.

298. Es ist hier die Bemerkung nicht überflüssig, dass das vorher Erwähnte sich nur auf die Löslichkeit der Salze in reinem Wasser bezieht, indem die Löslichkeit derselben in Wasser, welches schon andere Salze gelöst enthält, bedeutend sich ändert. Eine in einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung von salpetersaurem Kali kann z. B. bei dieser Temperatur weiter kein salpetersaures Kali aufnehmen; löst man aber vorher eine gewisse Menge von Kochsalz darin auf, so hat dieselbe Lösung das Vermögen, noch sehr viel salpetersaures Kali aufzulösen, so dass also die Löslichkeit des salpetersauren Kalis in einer Kochsalzlösung grösser ist, als in reinem Wasser. Dagegen ist die Löslichkeit des salpetersauren Kalis in einer Lösung von Chlorkalium kleiner als im Wasser. Wenn daher letzteres Salz sich in einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali auflöst, so scheidet es eine gewisse Menge des salpetersauren Salzes in Krystallen ab.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei zwei Salzen, welche sowohl verschiedene Säuren, als auch verschiedene Basen enthalten, so dass also eine doppelte Zersetzung stattfinden kann, durch die Gegenwart des einen Salzes die Löslichkeit des anderen vermehrt werden kann. In dieser Weise vergrössert das Chlornatrium die Löslichkeit des salpetersauren Kalis, weil sich salpetersaures Natron und Chlorkalium bilden, welche wenigstens in Temperaturen über 25° leichter löslich sind, als Chlornatrium und salpetersaures Kali. Enthalten dagegen die zwei Salze eine und dieselbe Basis oder eine einzige Säure, so kann zwischen ihnen keine doppelte Zersetzung stattfinden, und durch die Gegenwart des einen Salzes nimmt die Löslichkeit des anderen Salzes niemals zu, sondern meistens ab, und nur in gewissen Fällen bleibt die Löslichkeit des einen Salzes unverändert, die des anderen aber wird stets verringert. Aus diesem Grunde löst eine

Chlorkaliumlösung weniger salpetersaures Kali auf, als reines Wasser. Es sind hierbei die Fälle, in welchen die beiden Salze sich zu einem Doppelsalz vereinigen, ausgenommen, weil ein solches Doppelsalz eine ihm eigenthümliche Löslichkeit besitzt.

299. Die Salzlösungen fangen erst in höherer Temperatur als reines Wasser zu kochen an, und die Temperatur steigt hierbei um so höher, je mehr Salz die Flüssigkeit gelöst enthält. Will man den Siedepunkt einer Salzlösung bestimmen, so muss man die Kugel des Thermometers in die Flüssigkeit eintauchen und nicht bloss in den Dampf über die Flüssigkeit halten, weil dieser nur die Temperatur des siedenden Wassers zeigt.

Die folgende Tafel enthält die Siedepunkte einer Anzahl gesättigter Salzlösungen:

Namen des Salzes.	Gehalt an Salz auf 100 Thle. Wasser.	Siedepunkt.
Chlorsaures Kali	61,5	104,2°
Chlorbarium	60,1	104,4
Kohlensaures Natron	43,5	104,6
Chlorkalium	49,4	108,3
Chlornatrium	41,2	108,4
Chlorwasserstoffsaures Ammoniak	88,9	114,2
Salpetersaures Kali	335,1	115,9
Chlorstrontium	117,5	117,8
Salpetersaures Natron	224,8	121,0
Kohlensaures Kali	205,0	135,0
Salpetersaurer Kalk	362,0	151,0
Chlorcalcium	325,0	179,5

300. Bei der Auflösung der Salze, oder überhaupt beliebiger Stoffe, im Wasser findet bald ein Steigen, bald ein Fallen der Temperatur der Flüssigkeit statt. Ein aus wässeriger Lösung bei niedriger Temperatur krystallisirtes Salz, welches in Folge davon sich mit so viel Wasser verbunden hat, als es aufzunehmen vermag, erzeugt beim Wiederauflösen in Wasser in der nämlichen oder in höherer Temperatur Kälte, weil es bei dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand Wärme aufnimmt und zum Verschwinden bringt. Man kann diese Wärme mit der eigenthümlichen latenten Schmelzwärme vergleichen, oder mit der Wärme, welche jeder Stoff bei seinem Schmelzen aufnimmt.

Das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte schwefelsaure Natron von der Formel $NaO \cdot SO_3 + 10 HO$ bringt beim Auflösen im Wasser Kälte hervor, ebenso auch das krystallisirte

Chlorcalcium, $CaCl + 6 HO$. Auch die bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei krystallisirenden Salze, wie Chlorkalium, Chlornatrium, erniedrigen die Temperatur des Wassers, wenn sie sich auflösen.

Gleiche Gewichte verschiedener Stoffe nehmen hierbei sehr verschiedene Wärmemengen auf, selbst wenn dieselben sonst grosse Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften zeigen. So erniedrigen 50 Gramme Kochsalz, wenn sie sich in 200 Grammen Wasser lösen, die Temperatur desselben um 1°,9, während 50 Gramme Chlorkalium, bei ihrer Lösung in der nämlichen Wassermenge, die Temperatur desselben um 11°,4 sinken machen.

Die wasserfreien Salze, welche bei dem Krystallisiren in niedriger Temperatur Krystallwasser aufzunehmen vermögen, verursachen bei ihrer Auflösung in Wasser meistens ein Steigen der Temperatur. Das wasserfreie schwefelsaure Natron, oder wasserfreies Chlorcalcium, bewirken bei ihrer Auflösung in Wasser eine ansehnliche Erwärmung. Hierbei finden gleichzeitig zweierlei Wirkungen statt: 1. eine Wärmeentwickelung, in Folge der Verbindung des wasserfreien Körpers mit Wasser, und 2. eine Aufnahme von Wärme, durch die Auflösung des entstandenen Hydrats im Wasser. Je nachdem die eine Wirkung die andere an Stärke übertrifft, beobachtet man entweder eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung.

301. Die Eigenschaft mancher Salze, beim Auflösen im Wasser Wärme zu binden, benutzt man häufig zu den sogenannten Kältemischungen.

Lässt man eine solche Lösung in möglichst kaltem Wasser stattfinden, so kann man die Temperatur auf mehrere Grade unter 0° sinken machen. Beim Auflösen von 1 Thl. Chlorkalium in 4 Thln. Wasser von 10°, erhält man eine Lösung von — 1°,4; besitzt das Wasser dagegen die Temperatur von 0°, so sinkt die Temperatur hierbei auf — 11°,4. Eine sehr bedeutende Erniedrigung der Temperatur wird durch Auflösen von salpetersaurem Ammoniak in Wasser bewirkt.

In vielen Fällen sinkt die Temperatur weit tiefer und rascher, wenn man das Salz nicht in reinem Wasser, sondern in einer verdünnten Säure auflöst. Löst man krystallisirtes schwefelsaures Natron in Chlorwasserstoffsäure auf, so sinkt die Temperatur um 25 bis 30°.

Mehrere in Wasser lösliche Körper bewirken, wenn sie mit Eis zusammenkommen, ein rasches Schmelzen desselben, indem

sie sich in dem Wasser lösen. Man erhält hierbei ein weit beträchtlicheres Sinken der Temperatur, weil ausser der, von dem sich lösenden Salz aufgenommenen Wärme auch noch die latente Wärme des Wassers verschwindet. Ein Gemenge von gepulvertem Kochsalz und gestossenem Eis hat eine Temperatur von — 20°; in einer aus fein gepulvertem, krystallisirtem Chlorcalcium und Schnee oder gestossenem Eis bereiteten Kältemischung kann die Temperatur bis — 45° sinken.

Man erhält selbst ein beträchtliches Sinken der Temperatur, wenn man zu Eis eine concentrirte und kalte Chlorcalciumlösung bringt; das Eis schmilzt schnell und die Temperatur sinkt häufig bis —30°.

Verhalten der Säuren gegen Sauerstoffsalze und Haloïdsalze.

302. Die Einwirkung der verschiedenen Säuren auf die Sauerstoffsalze oder die Haloïdsalze lässt sich nach gewissen allgemeinen, durch Versuche gefundenen Regeln, welche wir jetzt näher kennen lernen wollen, vorher bestimmen.

Bringt man zu einem Sauerstoffsalz dieselbe Säure, welche schon darin enthalten ist, so verbindet sich in vielen Fällen die zugesetzte Säure mit dem vorhandenen Salz, zu einem sauren Salz. Setzt man Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali, so entsteht zweifach-schwefelsaures Kali, $KO . 2 SO_3$. In ähnlicher Weise entsteht beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von einfach-kohlensaurem Kali zweifach-kohlensaures Kali, $KO . 2 CO_2$.

Hat die Säure nicht die Fähigkeit sich mit dem neutralen Salz zu verbinden, so löst sich das Salz häufig in der zugesetzten Säure auf, besonders wenn dieselbe mit viel Wasser vermischt ist; salpetersaures Kali löst sich z. B. in verdünnter Salpetersäure auf, aber beim Verdunsten krystallisirt einfach-salpetersaures Kali wieder unverändert aus.

303. Bringt man hingegen zu einem Salz eine andere Säure, als die schon darin vorhandene, so entsteht in verschiedenen Fällen eine Zersetzung.

Eine Zersetzung tritt ein, wenn die zugesetzte Säure mit der Basis des löslichen Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.

Setzt man Schwefelsäure zu einer Lösung von salpetersaurem Baryt, so schlägt sich sogleich schwefelsaurer Baryt aus der Flüssigkeit nieder, und die Salpetersäure wird darin frei. Wenn dagegen die zugesetzte Säure mit der Basis des in der Lösung enthaltenen Salzes eine lösliche Verbindung bildet, und eine hinlängliche Wassermenge vorhanden ist, um sämmtliches Salz aufgelöst zu erhalten, so lässt sich im Allgemeinen nicht entscheiden, ob eine Zersetzung stattgefunden hat, oder ob das ursprüngliche Salz unverändert geblieben ist. Man kann indessen, wenn das neu entstandene Salz in Wasser schwieriger löslich ist als das ursprüngliche, die Zersetzung stets durch Abdampfen bis zu dem Punkte, bei welchem das neue Salz nicht mehr gelöst bleiben kann, bewirken. In diesem Falle scheidet sich das Salz, wie aus obigem Gesetz folgt, ab, denn es ist in der That bei dem nun stattfindenden Concentrationsgrad unlöslich.

Auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kali beobachtet man kein Zeichen einer stattgefundenen Zersetzung; beim Abdampfen der Flüssigkeit scheidet sich aber schwefelsaures Kali aus, weil dieses Salz, besonders in warmer Lösung, weit weniger löslich ist, als das salpetersaure Kali. Die Salpetersäure kann dagegen das schwefelsaure Kali zersetzen, wenn die Verdunstung bei sehr niedriger Temperatur stattfindet, denn bei 0° ist das salpetersaure Kali weniger löslich als das schwefelsaure Kali.

Aehnliche Zersetzungen finden zwischen Wasserstoffsäuren und den Sauerstoffsalzen, oder zwischen den Sauerstoffsäuren und den Haloïdsalzen statt; auch bei ihnen hat die Unlöslichkeit einer Verbindung den entscheidenden Einfluss. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd scheidet zugesetzte Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber ab, und die Flüssigkeit behält freie Schwefelsäure gelöst:

$$AgO\,.\,SO_3 + HCl = AgCl + SO_3 + HO.$$

In gleicher Weise schlägt sich aus einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Chlorblei in kleinen krystallinischen Blättchen nieder. Ist indessen die Lösung sehr verdünnt, so entsteht kein Niederschlag von Chlorblei, weil Flüssigkeit genug vorhanden ist, um dasselbe gelöst zu behalten; man beobachtet daher auch kein Zeichen, woraus man schliessen könnte, dass eine Zersetzung stattgefun-

den habe, und erst nach hinlänglichem Abdampfen der Flüssigkeit tritt eine Abscheidung von Chlorblei ein.

304. Zuweilen wird auch die Zersetzung des Salzes durch die Unlöslichkeit der in demselben enthaltenen Säure bewirkt. Bringt man Schwefelsäure oder Salpetersäure zu einer concentrirten Lösung von borsaurem Natron, so entsteht schwefelsaures oder salpetersaures Natron, und die Borsäure scheidet sich in krystallinischen Blättchen ab. In sehr verdünnter Flüssigkeit bemerkt man unmittelbar keine auffallenden Zeichen einer stattgefundenen Zersetzung, aber man kann leicht nachweisen, dass in der That eine solche eingetreten ist, wenn man sich erinnert, dass die Borsäure Lackmustinctur nur nach Art der schwachen Säuren weinroth färbt, während Schwefelsäure und Salpetersäure eine zwiebelrothe Färbung der Lackmustinctur bewirken. Bleiben also die ersten Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure, welche man der Lösung von borsaurem Natron zusetzt, frei in der Flüssigkeit, so muss die Flüssigkeit Lackmustinctur zwiebelroth färben; wird dagegen eine entsprechende Menge von borsaurem Natron zersetzt und hierdurch Borsäure frei gemacht, so darf nur eine weinrothe Färbung der Lackmustinctur stattfinden. Der Versuch zeigt nun, dass auf Zusatz der ersten Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure zu einer Lösung von borsaurem Natron diese Flüssigkeit die Eigenschaft erhält, Lackmustinctur weinroth zu färben, und dass diese Färbung sich auf Zusatz von mehr Schwefelsäure so lange erhält, bis sämmtliches borsaures Natron in schwefelsaures Natron verwandelt ist. Der hierauf folgende Tropfen von Schwefelsäure färbt die Lösung zwiebelroth. Die Zersetzung wurde in diesem Falle nicht durch die Schwerlöslichkeit der Borsäure bewirkt, sondern sie erfolgte: weil Schwefelsäure und Salpetersäure weit stärkere Säuren als Borsäure sind.

305. Jede Säure lässt sich aus einem Salz durch eine weniger leicht flüchtige Säure austreiben.

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und in Wasser nur wenig löslich. Die in Wasser gelöste Salpetersäure siedet erst über 100°; sie treibt daher schon in der Kälte die Kohlensäure aus ihren Salzen leicht aus. Alle kohlensauren Salze werden in der That durch Salpetersäure zersetzt. Eine ähnliche Zersetzung der kohlensauren Salze wird durch die Wasserstoffsäuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, bewirkt. Letztere Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur auch gasförmig,

aber sehr leicht löslich in Wasser, und diese Lösung siedet erst über 100°.

Die wässerige Salpetersäure siedet wenige Grade über 100°, während die concentrirte Schwefelsäure erst bei 338° kocht; in der Wärme treibt daher die Schwefelsäure leicht die Salpetersäure aus allen ihren Salzen aus.

Schwefelsäure und Phosphorsäure sind beide sehr starke Säuren; die Phosphorsäure ist aber noch schwieriger flüchtig als das Schwefelsäurehydrat, und treibt dasselbe daher in der Wärme aus den schwefelsauren Salzen aus.

Wie erwähnt, zersetzt die Schwefelsäure die Lösungen der borsauren Salze in der Kälte; da aber die Borsäure weit feuerbeständiger ist als die Schwefelsäure, so zersetzt sie in hoher Temperatur die schwefelsauren Salze.

Die Kieselsäure zeigt in Lösungen den Charakter einer sehr schwachen Säure; die löslichen Alkalisalze der Kieselsäure werden durch die schwächsten Säuren, selbst durch Kohlensäure, zersetzt. In der Hitze treibt die Kieselsäure dagegen alle anderen Säuren aus.

Die Einwirkung der verschiedenen Säuren auf die Salze hängt von der Natur der Flüssigkeit ab, in welcher das Salz gelöst ist, denn das Verhältniss der Löslichkeiten kann sich mit der Aenderung des Lösungsmittels vollkommen umdrehen. In einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali entweicht auf Zusatz von Essigsäure die Kohlensäure unter Aufbrausen. Man kann diese Zersetzung zwei Ursachen zuschreiben; die Essigsäure ist eine stärkere Säure als die Kohlensäure, und ausserdem ist letztere bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und nur wenig löslich in Wasser. Die Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol wird dagegen durch Kohlensäure zersetzt. Diese umgekehrte Zersetzung rührt von der Unlöslichkeit des kohlensauren Kalis in Alkohol her.

Auf diese Zersetzungen üben die Temperatur und die Concentration der Säure einen grossen Einfluss aus. Giesst man eine Lösung von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte Lösung von Chlorantimon, so entsteht ein Niederschlag von Schwefelantimon, und Chlorwasserstoffsäure wird in der Flüssigkeit frei. Erhitzt man dagegen Schwefelantimon mit einer concentrirten Lösung von Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Chlorantimon, und Schwefelwasserstoffsäure entweicht.

306. W i r k t e i n e g a s f ö r m i g e S ä u r e a u f d a s S a l z e i n e r a n d e r e n g a s f ö r m i g e n S ä u r e , u n d s i n d b e i d e

Säuren wenig in Wasser löslich und von nahezu gleicher Verwandtschaft zu den Basen, so vertreibt die in grösserer Menge vorhandene Säure die andere. In dieser Weise erhält man bei längerem Einleiten eines Kohlensäurestroms in die Lösung eines Schwefelalkalimetalls ein kohlensaures Salz, und sämmtlicher Schwefelwasserstoff wird ausgetrieben. Leitet man umgekehrt längere Zeit Schwefelwasserstoffgas durch eine Lösung von kohlensaurem Alkali, so verwandelt man zuletzt dieses Salz gänzlich in Schwefelalkalimetall.

In einer sehr hohen Temperatur treibt der Wasserdampf aus kohlensauren Alkalien, wenn man diese in einer Platinröhre erhitzt, die Kohlensäure aus und bildet Alkalihydrat. Erhitzt man dagegen Kalihydrat auf dieselbe Temperatur in einem Strom von Kohlensäure, so verwandelt es sich in kohlensaures Kali.

Wir haben einen ähnlichen Einfluss der Masse schon früher (257.) erwähnt.

Verhalten der Basen gegen Sauerstoffsalze und Haloïdsalze.

307. Beim Zusammenkommen eines Salzes mit einer neuen Menge der darin enthaltenen Basis findet häufig keine Einwirkung statt, in allen Fällen nämlich, in welchen die Säure des Salzes mit der Basis kein basischeres Salz als das vorhandene bilden kann. Setzt man zu neutralem schwefelsaurem Kali noch mehr Kali und verdampft die Lösung, so krystallisirt das ursprüngliche Salz wieder unverändert aus. In anderen Fällen tritt dagegen eine Veränderung ein; aus einer mit Kali versetzten Lösung von saurem schwefelsaurem Kali scheidet sich beim Abdampfen neutrales schwefelsaures Kali aus. Eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd vermag noch mehr Bleioxyd unter Entstehung eines basischen Salzes aufzunehmen.

Ist die zu der Lösung eines Salzes gebrachte Basis dagegen verschieden von der in dem Salz vorhandenen, so erleidet das ursprüngliche Salz häufig eine Zersetzung, und es bildet sich ein neues Salz. Bei diesen Zersetzungen entscheiden ähnliche Umstände, wie diejenigen, welche wir bei der Zersetzung der Salze durch Säuren beobachtet haben.

308. Im Allgemeinen wird ein lösliches Salz durch Zusatz einer Basis zersetzt, welche mit der vorhandenen Säure eine unlösliche Verbindung eingeht. Giesst man Baryt in eine Lösung von schwefelsaurem Kali, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt aus, und das Kali bleibt in der Flüssigkeit gelöst. In gleicher Weise wird das kohlensaure Kali in verdünnter Lösung von Baryt zersetzt, und kohlensaurer Baryt gebildet. Der Zustand der Concentration einer Lösung übt indessen auf diese Zersetzungen einen grossen Einfluss aus, denn beim Kochen von kohlensaurem Baryt mit einer concentrirten Lösung von Kali wird demselben Kohlensäure entzogen und kohlensaures Kali gebildet.

309. Häufig wird die Zersetzung durch die Unlöslichkeit der in dem Salz vorhandenen Basis hervorgerufen. In dieser Weise zersetzt das Kali salpetersaures Bleioxyd und scheidet Bleioxydhydrat ab; dasselbe findet bei den löslichen Salzen aller für sich unlöslichen Basen statt. Man muss übrigens in diesen Fällen die Zersetzung vorzugsweise der grösseren Verwandtschaft des Kalis zu der Säure zuschreiben, denn das Kali ist eine stärkere Basis als diese Metalloxyde.

310. Zuweilen zersetzt ein unlösliches Metalloxyd die Salze einer gleichfalls unlöslichen Basis. Das Silberoxyd zersetzt z. B. das aufgelöste salpetersaure Kupferoxyd und schlägt Kupferoxyd nieder. Die Zersetzung wird in diesem Falle nur durch die grössere Verwandtschaft des Silberoxyds zur Salpetersäure bewirkt.

311. Eine flüchtige Basis wird gewöhnlich von einer weniger flüchtigen aus ihren Salzen vertrieben, namentlich bei Mitwirkung der Wärme. Der Kalk treibt z. B. das Ammoniak leicht aus seinen Verbindungen aus. Dieselbe Zersetzung findet in der Wärme auch durch die unlöslichen Metalloxyde statt, deren Salze in Auflösungen im Gegentheil von Ammoniak zersetzt werden. Beim Erhitzen von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak mit Bleioxyd entweicht Ammoniak, während das Chlorblei in Lösungen von Ammoniak unter Abscheidung von Bleioxyd zersetzt wird.

Gegenseitige Einwirkung der Sauerstoffsalze auf einander und auf Haloïdsalze.

312. Beim Vermischen zweier Salze können verschiedene Fälle eintreten.

Zuweilen verbinden sich die beiden Salze zu einem Doppelsalz. Die schwefelsaure Alaunerde vereinigt sich mit schwefelsaurem Kali zu dem unter dem Namen Alaun bekannten Doppelsalz. Das Chlorkalium verbindet sich mit dem Zweifach-Chlorplatin zu Chlorplatin-Chlorkalium.

In anderen Fällen findet keine bemerkliche Wirkung der Salze auf einander statt, und beim Verdampfen erhält man die beiden Salze, so wie man sie vermischt hatte, wieder.

Häufig tritt aber eine gegenseitige Zersetzung der zwei Salze ein, welche von gewissen allgemeinen Bedingungen abhängig ist; wir wollen dieselben genauer kennen lehren, weil sie meistens die stattfindenden Zersetzungen von vorn herein zu beurtheilen erlauben. Wir unterscheiden hierbei die beim Erhitzen der gemengten Salze, bei Abwesenheit von Wasser auftretenden Zersetzungen, oder den trocknen Weg, von der Zersetzung der Salze in ihren wässerigen Lösungen, oder den nassen Weg.

Doppelte Zersetzung der Salze auf trocknem Wege.

313. Beim Erhitzen zweier Salze derselben Säure mit verschiedenen Basen verbinden sich beide Salze häufig in bestimmten Verhältnissen zu Doppelsalzen, welche während des Erkaltens krystallisiren. Man kann auf diese Weise viele kieselsaure Doppelsalze darstellen, die durch ihre schöne Krystallisation den Charakter bestimmter Verbindungen hinlänglich darthun. Auf die nämliche Weise lassen sich durch Zusammenschmelzen Doppelverbindungen von Chlormetallen erhalten; versucht man diese Verbindungen in Wasser zu lösen, so kommt es häufig vor, dass die Verbindung beider Salze wieder aufgehoben wird, und die beiden ursprünglichen Salze von einander getrennt krystallisiren.

314. Erhitzt man zwei Salze von verschiedener Säure und verschiedener Basis, aus welchen durch wechselseitigen Austausch von Säure und Basis ein

neues und flüchtigeres Salz als die vorhandenen entstehen kann, so wird hierdurch die Entstehung desselben stets bewirkt.

Beim Erwärmen von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak mit kohlensaurem Kalk entsteht Chlorcalcium und kohlensaures Ammoniak, welches weit flüchtiger als die beiden mit einander vermengten Salze ist. Aus demselben Grunde liefert schwefelsaures Ammoniak beim Erhitzen mit Chlorcalcium, unter Verflüchtigung von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, einen Rückstand von schwefelsaurem Kalk. Es ereignet sich hierbei häufig, dass die bei dem Erhitzen stattfindenden Zersetzungen den in wässeriger Lösung vor sich gegangenen gerade entgegengesetzt sind. Wie wir soeben gesehen haben, entsteht beim Erhitzen einer Mischung von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk kohlensaures Ammoniak und Chlorcalcium. Giesst man dagegen kohlensaures Ammoniak in eine Lösung von Chlorcalcium, so schlägt sich kohlensaurer Kalk nieder, und in der Flüssigkeit bleibt chlorwasserstoffsaures Ammoniak gelöst. In dem ersten Fall wird die Zersetzung durch die Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks, in dem letzteren Fall durch die Unlöslichkeit des kohlensauren Kalks bedingt.

Doppelte Zersetzung der Salze auf nassem Wege.

315. **Vermischt man die Lösungen zweier Salze, welche durch gegenseitigen Austausch ihrer Säuren und Basen ein unlösliches Salz bilden können, so findet die Zersetzung immer statt, und das unlösliche Salz schlägt sich nieder.**

Giesst man eine Lösung von schwefelsaurem Natron in eine Lösung von salpetersaurem Baryt, so schlägt sich schwefelsaurer Baryt nieder, und in der Flüssigkeit bleibt salpetersaures Natron gelöst:

$$NaO \,.\, SO_3 + BaO \,.\, NO_5 = NaO \,.\, NO_5 + BaO \,.\, SO_3.$$

In ähnlicher Weise schlägt sich beim Vermischen der Lösungen von kohlensaurem Natron und Chlorcalcium kohlensaurer Kalk nieder, und die Flüssigkeit behält Chlornatrium gelöst.

$$NaO \,.\, CO_2 + CaCl = CaO \,.\, CO_2 + NaCl.$$

Die doppelte Zersetzung tritt indessen nicht bloss in dem Falle ein, wenn die Bestandtheile der beiden Salze zusammen ein **unlösliches** Salz bilden können, sondern es reicht schon hin, wenn man Umstände herbeiführen kann, in welchen eine

neue Verbindung weniger löslich ist, als die beiden ursprünglichen Salze.

Vermischt man z. B. eine Lösung von Chlorkalium mit einer Lösung von salpetersaurem Natron und verdampft die Mischung in niederer Temperatur, so scheiden sich die beiden mit einander vermengten Salze einzeln und unverändert wieder ab. Zuerst krystallisirt Chlorkalium, und das salpetersaure Natron bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Dampft man dagegen die Lösung kochend ein, so findet doppelte Zersetzung statt; es scheidet sich Chlornatrium aus, weil dasselbe von allen Verbindungen, welche die vorhandenen Säuren und Basen bilden können, am wenigsten in der Wärme löslich ist, und die Flüssigkeit behält salpetersaures Kali gelöst:

$$NaO \cdot NO_5 + KCl = KO \cdot NO_5 + NaCl.$$

Giesst man die Flüssigkeit von dem Chlornatrium ab, so krystallisirt während des Erkaltens salpetersaures Kali aus.

316. In vielen Fällen kann man durch Krystallisation bei verschiedenen Temperaturen einander entgegengesetzte Verwandlungen erhalten. Enthält z. B. eine Flüssigkeit gleichzeitig Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Natron und Magnesia, und zwar genau so viel Säure, als zur Sättigung der Basen erforderlich ist, so kann man annehmen, die Flüssigkeit enthalte gelöst:

Chlornatrium
und schwefelsaure Magnesia,

oder:

Chlormagnesium
und schwefelsaures Natron,

oder auch gleichzeitig:

Chlornatrium und Chlormagnesium
und schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia.

Man kann unmöglich entscheiden, auf welche Weise die Säuren und die Basen in der Flüssigkeit mit einander verbunden sind. Beim Verdampfen der Flüssigkeit über 15° krystallisirt Chlornatrium aus, weil dieses unter allen möglichen Verbindungen unter den obwaltenden Verhältnissen am wenigsten löslich ist. Der grösste Theil des Chlornatriums lässt sich auf diese Weise von der Flüssigkeit trennen, und fährt man hierauf fort, zu verdampfen, so erhält man schwefelsaure Magnesia vermengt mit wenig Chlornatrium.

Verdampft man dagegen die Lösung in niederer Temperatur, z. B. bei 0°, so ist unter diesen Umständen das schwefelsaure Natron von allen möglichen Verbindungen am schwierigsten lös-

lich, und dieses scheidet sich daher zuerst ab, während in der Flüssigkeit Chlormagnesium gelöst bleibt.

Man kann also beliebig, je nachdem man in der Wärme oder in der Kälte verdampft, Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia, oder Chlormagnesium und schwefelsaures Natron erhalten; wenn man daher die Löslichkeitsverhältnisse in Betracht zieht, so lässt sich immer von vorn herein bestimmen, welche Salze sich in einer gewissen Temperatur bilden, und in welcher Folge sie sich abscheiden werden. Man begreift hiernach die Wichtigkeit einer genauen Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse der Salze, und es ist zu bedauern, dass wir erst von einer kleinen Anzahl dieselben vollständig kennen.

In vielen Fällen kann man die Abscheidung eines Salzes aus der Lösung, ohne sie abzudampfen, bewirken, indem man die Natur des Lösungsmittels ändert. Beim Vermischen der Lösungen von essigsaurem Kali und Chlorcalcium beobachtet man keine Veränderung, wenn die Lösungen nicht äusserst concentrirt sind. Versetzt man aber die Mischung mit einer hinreichenden Menge von Alkohol, so scheidet sich Chlorkalium aus, und die Flüssigkeit behält essigsauren Kalk gelöst.

317. Es ist in der Regel unmöglich, wenn in einer Flüssigkeit verschiedene Säuren und Basen gelöst sind, zu bestimmen, in welcher Weise dieselben mit einander verbunden sind. Aus der Reihenfolge, in welcher die Abscheidung der Salze aus der Flüssigkeit stattfindet, kann man auf die Verbindungsweise nicht schliessen, weil dieselbe nur von der geringeren Löslichkeit des auskrystallisirenden Salzes unter den obwaltenden Verhältnissen abhängig ist, und man kann annehmen, dass das Salz in dem Momente seiner Abscheidung sich erst bildet.

318. Zuweilen kann man ein unlösliches Salz durch längeres Kochen mit einem löslichen Salze zersetzen. Dies geschieht stets, wenn die Basis des ursprünglichen unlöslichen Salzes mit der Säure des löslichen Salzes ein unlösliches Salz bildet. Die unlöslichen Salze des Baryts, Strontians und Kalks, wie schwefelsaurer Baryt oder Strontian, phosphorsaurer oder arsensaurer Baryt, Strontian und Kalk, erleiden beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron eine Zersetzung, in welcher kohlensaurer Baryt, Strontian oder Kalk sich bildet, während die Flüssigkeit das Alkali in Verbindung mit der in dem unlöslichen Salz vorhanden gewesenen Säure gelöst enthält. Zur vollständigen Zersetzung muss man aber einen grossen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali anwen-

den. Auf trocknem Wege lässt sich diese Zersetzung viel leichter bewirken, und man wendet dieselbe häufig zur Ermittelung der Natur unlöslicher Salze an.

Allgemeine Charakteristik der Verbindungen der Metalloïde mit den Metallen, namentlich der Haloïdsalze und Sauerstoffsalze.

319. Hat man eine binäre Verbindung eines Metalloïds mit einem Metall, oder ein Salz eines Metalloxyds, so muss man, um die Natur desselben kennen zu lernen, zwei Theile ermitteln:

1. den elektronegativen Bestandtheil, d. h. das Metalloïd einer zweitheiligen Verbindung, oder die Säure eines Salzes;
2. den elektropositiven Bestandtheil, d. h. das Metall der zweitheiligen Verbindung, oder die Basis des Salzes.

Vorerst beschäftigen wir uns mit der Beantwortung der ersten Aufgabe. Die zweite wird bei der genauen Beschreibung der einzelnen Metalle ihre Erledigung finden.

Bestimmung des elektronegativen Bestandtheils oder Charakteristik der zweitheiligen Verbindungen der Metalle mit Metalloïden.

Oxyde.

320. Die Kennzeichen, nach welchen man schliessen kann, dass eine binäre Verbindung eines Metalls ein Oxyd ist, beruhen grösstentheils auf den physikalischen Eigenschaften der Oxyde, die wir bei der Beschreibung der einzelnen Metalle genau mittheilen werden. In allen Fällen stützt man sich auf die Eigenschaft derselben, sich in starken Säuren, z. B. concentrirter Schwefelsäure aufzulösen, ohne dass dabei ein Gas oder saure

Dämpfe entweichen, und dass man in der Lösung selbst keine andere Säure als die zur Auflösung verwendete entdecken kann.

Die meisten Metalloxyde werden durch Wasserstoff in der Glühhitze reducirt; das Metall bleibt zurück und es entweicht Wasser in Dampfform. Wendet man hierbei getrocknetes Wasserstoffgas an, so erkennt man an dem Auftreten nicht saurer Wassertropfen, welche sich im vorderen und kälteren Theile der Röhre, in welcher man die Erhitzung vornimmt, absetzen, mit Bestimmtheit das Vorhandensein eines Metalloxyds.

Manche Metalloxyde werden indessen von Wasserstoffgas nicht reducirt; es gehören hierher die Oxyde von Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium und aller Erdmetalle. Die Oxyde von Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium sind mehr oder weniger leicht in Wasser löslich und reagiren entschieden alkalisch auf Lackmustinctur, Eigenschaften, welche sie nur mit den entsprechenden Schwefelmetallen theilen. Diese Schwefelmetalle lassen sich aber von den Oxyden durch ihr Verhalten gegen verdünnte Säuren unterscheiden, indem sie damit das durch seinen Geruch leicht zu erkennende Schwefelwasserstoffgas entwickeln.

Die Oxyde des Aluminiums und der anderen Erdmetalle, welche nicht durch Wasserstoff reducirt werden, lösen sich in Wasser nicht auf und besitzen daher keine Reaction auf Lackmus. Man erkennt sie an ihrer Unlöslichkeit in Wasser, sowie daran, dass sie bei der Behandlung mit Schwefelsäure sich ohne Entwickelung saurer Dämpfe auflösen, und dass in der Flüssigkeit keine andere Säure, ausser Schwefelsäure, nachweisbar ist.

Schwefelmetalle.

321. Der Schwefel bildet, wie auch der Sauerstoff, mit demselben Metall häufig mehrere Verbindungen. Man unterscheidet daher Einfach-, Zweifach-, Dreifach-Schwefelmetalle u. s. w. Die Einfach-Schwefelmetalle des Kaliums, Natriums und Lithiums sind allein in Wasser löslich, die übrigen sind sämmtlich unlöslich oder sehr schwer löslich. Die Mehrfach-Schwefelmetalle von Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium sind gleichfalls in Wasser löslich.

Erhitzt man ein Einfach-Schwefelmetall mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff, welcher durch seinen Geruch leicht zu erkennen ist, und es scheidet sich kein Schwefel ab:

$$RS + SO_3 + HO = RO . SO_3 + HS,$$

oder:
$$RS + HCl = RCl + HS.$$

Ein Zweifach-Schwefelmetall, oder überhaupt ein Mehrfach-Schwefelmetall, entwickelt im Allgemeinen bei derselben Behandlung gleichfalls Schwefelwasserstoff, aber ausserdem scheidet sich Schwefel ab:

$$RS_2 + SO_3 + HO = RO . SO_3 + HS + S,$$

oder:
$$RS_2 + HCl = RCl + HS + S$$

Mehrere Schwefelmetalle werden selbst beim Kochen mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure nur schwierig angegriffen, aber dies geschieht stets leicht durch Salpetersäure oder durch Königswasser. Der Schwefel wird hierbei in Schwefelsäure verwandelt, deren Gegenwart sich durch die charakteristischen Reactionen derselben, welche wir später (338.) mittheilen werden, sogleich erkennen lässt.

Erhitzt man die Schwefelmetalle mit einer Mischung von kohlensaurem und salpetersaurem Kali, so bilden sich schwefelsaure Alkalien, die sich in Wasser lösen und darin leicht nachweisbar sind.

Die Einfach-Schwefelmetalle (Sulfüre) spielen gegen andere Schwefelmetalle (Sulfide) die Rolle von Basen und vereinigen sich damit zu Schwefelsalzen, die wir (353.) beschreiben werden.

Selenmetalle.

322. Die Selenmetalle entwickeln bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gasförmige Selenwasserstoffsäure. Erhitzt man sie mit Salpetersäure oder mit Königswasser, so liefern sie selenige Säure, deren Gegenwart sich durch Zusatz von schwefeliger Säure leicht nachweisen lässt, indem dadurch der charakteristische rothe Niederschlag von Selen entsteht. Die Selenmetalle geben beim Schmelzen einer Mischung von kohlensaurem und salpetersaurem Kali selensaures Kali. Kocht man dieses Alkalisalz mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, so wird die Selensäure in selenige Säure zurückgeführt, und man kann hierauf durch Zusatz von schwefeliger Säure Selen fällen.

Phosphormetalle.

323. Die Phosphorverbindungen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle entwickeln in Berührung mit Wasser Phosphorwasserstoffgas, welches man an seinem charakteristischen Geruch sogleich erkennt. Die übrigen Phosphormetalle treten beim Erhitzen mit Kalium den Phosphor an letzteres ab, und auf Zusatz

von Wasser erhält man hierauf eine Entwickelung von Phosphorwasserstoff.

Arsenmetalle.

324. Die Arsenmetalle besitzen Metallglanz, und verwandeln sich bei der Behandlung mit Salpetersäure oder mit Königswasser in arsensaure Salze, deren Eigenschaften wir später (348.) beschreiben werden. Mit salpetersaurem Kali zum Schmelzen erhitzt, geben sie arsensaures Kali.

Chlormetalle.

325. Fast alle Chlormetalle sind in Wasser löslich; Chlorsilber und Halbchlorquecksilber sind die einzigen unlöslichen Chlormetalle.

Behandelt man ein Chlormetall mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich gasförmige Chlorwasserstoffsäure. Beim Erhitzen mit einem Gemenge von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure wird Chlor frei, welches durch seinen Geruch und seine übrigen physikalischen Eigenschaften leicht nachweisbar ist.

Die wässerige Lösung der Chlormetalle giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, welcher sich beim Schütteln der Flüssigkeit leicht zu Flocken vereinigt. Am Tageslicht färbt sich der Niederschlag anfangs violett, zuletzt schwarz, und dies geschieht um so schneller, je stärker das Licht ist. In den directen Sonnenstrahlen schwärzt er sich fast augenblicklich. Der Niederschlag von Chlorsilber ist in Säuren unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak auf.

Brommetalle.

326. Behandelt man ein Brommetall mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich gasförmige Bromwasserstoffsäure, welche aber stets von Bromdämpfen begleitet und dadurch braunroth gefärbt ist. Erwärmt man ein Brommetall mit Schwefelsäure und Braunstein, so entweicht nur Brom. Die Auflösung von Brommetallen giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, schwach gelblichen Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist, von Ammoniak aber gelöst wird. Der Niederschlag färbt sich am Licht wie das Chlorsilber, er nimmt aber hierbei sogleich eine braune Farbe an, ohne anfangs die violette Färbung wie das Chlorsilber zu zeigen. Aus den Brommetallen wird durch Chlor das Brom abgeschieden; geschieht dies in Lösung, so färbt sich dieselbe braun

Jodmetalle.

327. Die Jodmetalle geben bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure sogleich einen bedeutenden Absatz von Jod; beim Erwärmen der Mischung entweichen stark violett gefärbte Joddämpfe. Diese Reaction rührt von der leichten Zersetzbarkeit der Jodwasserstoffsäure durch concentrirte Schwefelsäure her, wobei Jod, schwefelige Säure und Wasser frei werden. Die Jodmetalle werden durch Chlor unter Abscheidung von Jod zersetzt. Die kleinsten Spuren von abgeschiedenem Jod lassen sich in Lösungen durch die intensiv blaue Färbung des Stärkmehls nachweisen (72.).

Die Lösungen der Jodmetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der in Salpetersäure und in verdünntem Ammoniak unlöslich ist.

Fluormetalle.

328. Die Fluormetalle entwickeln bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure, die man an der Eigenschaft, das Glas zu ätzen, sogleich erkennt. Setzt man der Mischung Kieselsäure oder gestossenes Glas zu, so entweicht beim Erhitzen Fluorkieselgas, welches, sobald es mit Wasser zusammenkommt, sich unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt. Die Lösungen der Fluormetalle werden durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Cyanmetalle.

329. Die Cyanmetalle entwickeln, wenn man sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, Cyanwasserstoffsäure, welche an ihrem Geruch leicht zu erkennen ist. Die schwächeren Säuren, wie Kohlensäure, entwickeln diesen Geruch nur mit den löslichen Cyanmetallen; die Cyanalkalimetalle zeigen denselben schon an feuchter Luft.

Die löslichen Cyanmetalle geben mit Eisenoxydulsalzen einen weissen Niederschlag, der an der Luft schnell blau wird.

Charakteristik der Sauerstoffsalze der verschiedenen Säuren.

Salpetersaure Salze.

330. Fast alle salpetersauren Salze sind in Wasser löslich, und es giebt nur einige in Wasser unlösliche basische Salze. Beim Erhitzen zersetzen sich dieselben unter Entwickelung sehr sauerstoffreicher Producte, welche lebhaft die Verbrennung unterhalten. Wegen dieser Eigenschaft bewirken salpetersaure Salze auf glühenden Kohlen ein lebhaftes Funkensprühen, und wenn man sie mit pulverförmiger Kohle erhitzt, so kann selbst eine Detonation erfolgen. Erhitzt man die salpetersauren Alkalien und steigert dabei allmälig die Temperatur, so verwandeln sich dieselben anfangs unter Entwickelung von Sauerstoff in salpetrigsaure Salze, die in höherer Temperatur wieder zerlegt werden und dabei Stickstoff und Sauerstoff entwickeln. Die übrigen salpetersauren Salze geben beim Erhitzen Sauerstoff und Stickstoffoxyd, oder Sauerstoff und Untersalpetersäure aus, die salpetersauren Salze der im Wasser löslichen Basen hinterlassen beim Glühen einen stark alkalischen Rückstand.

Beim Erhitzen der salpetersauren Salze mit Schwefelsäure entwickeln sich Dämpfe von Salpetersäure. Setzt man der Mischung ein wenig metallisches Kupfer zu, so entwickelt sich Stickstoffoxydgas, welches sich durch die rothen Dämpfe, die es an der Luft erzeugt, leicht zu erkennen giebt.

Das Vorhandensein einer selbst sehr geringen Menge von Salpetersäure kann man auf folgende Art nachweisen. Man giesst etwas von der zu prüfenden Flüssigkeit zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, welche man mit Schwefelsäure angesäuert hat, und taucht ein Eisenblech hinein; enthält die Flüssigkeit auch nur eine Spur von Salpetersäure, so färbt sie sich nach Verlauf einiger Zeit rosenroth, oder bei mehr Salpetersäure braun. Unter der Mitwirkung von Schwefelsäure zersetzt nämlich das metallische Eisen die Salpetersäure, wodurch Stickstoffoxyd frei wird, welches die Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul färbt (135.). Einfacher noch verfährt man, wenn man zu der Lösung Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul und hierauf concentrirte Schwefelsäure bringt. Die Salpetersäure

oxydirt hierbei das Eisenoxydul zu Eisenoxyd und verwandelt sich in Stickstoffoxyd.

Salpeterigsaure Salze.

331. Die salpeterigsauren Salze zersetzen sich in der Hitze, wie die salpetersauren Salze; sie schmelzen auf glühenden Kohlen und verbrennen mit Geräusch beim Erhitzen mit gepulverter Kohle.

Chlorsaure Salze.

332. Die chlorsauren Salze werden in der Hitze sämmtlich zersetzt. Die chlorsauren Alkalien und die Salze der alkalischen Erden entwickeln Sauerstoff und hinterlassen einen Rückstand von Chlormetall, welcher gegen Lackmus neutral reagirt, während die salpetersauren Salze unter den nämlichen Umständen einen stark alkalischen Rückstand geben. Die chlorsauren Salze der übrigen Metalloxyde entwickeln in der Hitze ein Gemenge von Sauerstoff und Chlor, und es hinterbleibt entweder ein Metalloxyd, oder eine Verbindung des Metalles mit Chlor und Sauerstoff (ein Oxychlorid).

Die chlorsauren Salze wirken sehr lebhaft auf verbrennliche Substanzen in der Hitze ein; auf glühende Kohlen geworfen, bewirken sie eine lebhafte Verbrennung, und beim Erhitzen mit Kohle, Schwefel oder Phosphor verursachen sie lebhafte Detonationen.

Behandelt man sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so entwickeln sie ein gelbes Gas, die Unterchlorsäure (177.), welche an ihrer Farbe, ihrem Geruch, sowie an der Eigenschaft, bei gelinder Erhöhung der Temperatur zu verpuffen, leicht kenntlich ist.

Die chlorsauren Salze fällen nicht die Silberlösungen, weil das chlorsaure Silberoxyd in Wasser löslich ist. Da der Rückstand, welchen die Alkalisalze und Erdalkalisalze der Chlorsäure beim Erhitzen hinterlassen, aus Chlormetall besteht, so giebt dieser mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen, an den charakteristischen Eigenschaften leicht kenntlichen Niederschlag von Chlorsilber (325.).

Ueberchlorsaure Salze.

333. Die überchlorsauren Salze verhalten sich beim Erhitzen für sich, oder mit verbrennlichen Körpern wie die chlorsauren Salze. Sie unterscheiden sich von denselben aber dadurch, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure keine Unterchlorsäure ent-

wickeln, sondern die Ueberchlorsäure wird einfach abgeschieden; es tritt also hierbei keine Färbung ein.

Das überchlorsaure Kali ist in Wasser sehr schwer löslich; Kalisalze geben daher in den nicht allzu verdünnten Lösungen der überchlorsauren Salze einen körnig krystallinischen Niederschlag.

Unterchlorigsaure Salze.

334. Die unterchlorigsauren Salze entwickeln den eigenthümlichen und charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure. Ihre Lösungen entfärben die Pflanzenfarben. Auf Zusatz von Säuren entwickeln sie unterchlorige Säure in reichlicher Menge. Man hat bis jetzt erst das Kali-, Natron- und Kalksalz untersucht; diese verhalten sich als kräftige Oxydationsmittel, und führen die schwefelige Säure sogleich in Schwefelsäure, sowie die niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle in höhere über.

Bromsaure Salze.

335. Die bromsauren Salze zersetzen sich ähnlich wie die chlorsauren Salze in der Hitze. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien hinterlassen nämlich ein Brommetall, welches man an den früher angeführten Kennzeichen (326.) leicht erkennen kann. Beim Erhitzen derselben mit Schwefelsäure wird die Bromsäure frei gemacht, und sogleich in Sauerstoff und Brom zersetzt, welches das Gas braun färbt.

Jodsaure Salze.

336. Auch die jodsauren Salze erleiden Zersetzung in der Hitze, aber nur die Alkalisalze hinterlassen Jodmetalle. Bei den Salzen der Erdalkalien und übrigen Metalle ist der Rückstand ein Oxyd, oder eine Verbindung des Metalls mit Sauerstoff und Jod (Oxyjodid); es treten daher hierbei neben Sauerstoff reichliche Mengen von Joddampf auf. Die Schwefelsäure scheidet aus concentrirten Lösungen der jodsauren Salze Jodsäure ab; setzt man einen reducirend wirkenden Stoff hinzu, z. B. schwefelige Säure, so wird die Jodsäure zersetzt, und es scheidet sich Jod aus.

Ueberjodsaure Salze.

337. Die überjodsauren Salze verhalten sich in der Hitze wie die jodsauren Salze, lassen sich aber leicht von letzteren dadurch unterscheiden, dass sie in ihren Lösungen mit salpeter-

saurem Silberoxyd einen braunen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag geben, wogegen die jodsauren Salze in Silberlösung eine weisse, in Salpetersäure unlösliche Fällung bewirken.

Schwefelsaure Salze.

338. Fast alle schwefelsauren Salze lösen sich in Wasser auf; schwefelsaurer Baryt, Strontian und Bleioxyd sind fast unlöslich; der schwefelsaure Kalk ist schwer löslich. Die schwefelsauren Salze der Alkalien, Erdalkalien und das schwefelsaure Bleioxyd werden durch Hitze allein nicht zersetzt; die anderen schwefelsauren Salze zersetzen sich beim Glühen, und entwickeln im Allgemeinen ein Gemenge von schwefeliger Säure und Sauerstoff. Einige schwefelsaure Salze zersetzen sich indessen schon bei so niedriger Temperatur, dass die schwefelige Säure und der Sauerstoff vereinigt bleiben, und als wasserfreie Schwefelsäure auftreten (154.).

Alle schwefelsauren Salze werden durch Kohle in der Hitze zersetzt; die Zersetzungsproducte sind aber, je nach der Temperatur und der Natur der Basis, verschieden. Erhitzt man die schwefelsauren Alkalien rasch und sehr heftig mit Kohle, so verwandeln sie sich in Einfach-Schwefelmetalle. Bei einer weniger hohen Temperatur erhält man aber ein Gemenge von Mehrfach-Schwefelmetall mit kohlensaurem Alkali. Die schwefelsauren Salze der Erdalkalien, Magnesia ausgenommen, liefern ähnliche Producte. Die schwefelsauren Salze der übrigen Metalloxyde hinterlassen beim Erhitzen mit Kohle entweder Schwefelmetalle oder Oxyde, oder gar Metall, wenn die Temperatur hinreichend hoch war. Es ist aber immer schwierig, den Versuch in der Art auszuführen, dass der Rückstand ein Schwefelmetall enthält, welches Metall es auch immer sein mag; leicht gelangt man aber dazu, wenn man zu dem Salz etwas kohlensaures Kali setzt.

In diesem Falle bleibt im Rückstand Schwefelkalium, welches mit grosser Leichtigkeit sich daran erkennen lässt, dass es mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Wie man leicht einsieht, besitzen alle anderen Sauerstoffverbindungen des Schwefels diese Eigenschaft auch, aber wir werden sogleich angeben, wie man diese Salze von einander unterscheiden kann.

Die Schwefelsäure hat auf die schwefelsauren Salze keine Wirkung; durch das Ausbleiben einer jeden Zersetzung unterscheiden sich die schwefelsauren Salze sogleich von allen den Salzen, welche unter diesen Umständen saure Dämpfe entwickeln.

Die löslichen schwefelsauren Salze geben mit den löslichen

Barytsalzen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher sich nicht in Säuren löst. Diese Eigenschaft ist für die schwefelsauren Salze ganz charakteristisch.

Schwefeligsaure Salze.

339. Die schwefeligsauren Salze der Alkalien und Erdalkalien verwandeln sich, wenn man sie bei abgehaltener Luft erhitzt, in ein Gemenge von schwefelsaurem Salz und Schwefelmetall:

$$4\,(KO\,.\,SO_2) = 3\,(KO\,.\,SO_3) + KS.$$

Die übrigen schwefeligsauren Salze entwickeln beim Erhitzen schwefelige Säure und hinterlassen Oxyd als Rückstand. Beim Erhitzen mit Kohle liefern sie ähnliche Producte wie die schwefelsauren Salze.

Uebergiesst man ein schwefeligsaures Salz mit Schwefelsäure, so entweicht schwefeligsaures Gas, das leicht an seinem Geruch zu erkennen ist, und es scheidet sich kein Schwefel ab.

Concentrirte, kochende Salpetersäure verwandelt die schwefeligsauren Salze in schwefelsaure Salze; in ähnlicher Weise wirkt Chlor auf gelöste schwefeligsaure Salze ein. Die löslichen schwefeligsauren Salze nehmen auch aus der Luft Sauerstoff auf, und verwandeln sich allmälig in schwefelsaure Salze.

Unterschwefelsaure Salze.

340. Alle unterschwefelsauren Salze sind in Wasser löslich; die der Alkalien, der Erdalkalien und das unterschwefelsaure Bleioxyd entwickeln beim Erhitzen schwefelige Säure, und hinterlassen schwefelsaure Salze im Rückstand. Die unterschwefelsauren Salze der übrigen Metalloxyde zersetzen sich vollständiger, und gewöhnlich besteht der Rückstand nur aus Oxyd.

Die unterschwefelsauren Salze scheinen in der Kälte bei der Behandlung mit Schwefelsäure keine Veränderung zu erleiden, beim Erhitzen damit entwickeln sie aber schwefelige Säure.

Die unterschwefelsauren Salze fällen die Barytsalze nicht, weil der unterschwefelsaure Baryt in Wasser löslich ist. Durch Salpetersäure oder Chlorwasser werden sie leicht in schwefelsaure Salze verwandelt, und fällen hierauf die Barytsalze.

Unterschwefeligsaure Salze.

341. Die unterschwefeligsauren Salze sind fast alle in Wasser löslich; nur das Silber- und das Bleisalz sind fast unlöslich. In der Hitze zersetzen sich die unterschwefeligsauren Salze in schwefelsaure Salze und in Schwefelmetalle. Auf Zusatz von

Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung eines unterschwefeligsauren Salzes entwickelt sich schwefelige Säure, und Schwefel scheidet sich ab; die Zersetzung tritt indessen nicht immer sogleich ein, sondern zuweilen erst nach längerer Zeit, wenn man nicht erwärmt.

Durch sehr concentrirte Salpetersäure, sowie durch Chlor wird sämmtlicher Schwefel der gelösten unterschwefeligsauren Salze in Schwefelsäure übergeführt.

Die unterschwefeligsauren Salze geben mit Silberlösung einen weissen Niederschlag, welcher sich bald schwärzt, indem er in Schwefelsilber übergeht:

$$KO \cdot S_2O_2 + AgO \cdot NO_5 = KO \cdot SO_3 + AgS + NO_5.$$

Die unterschwefeligsauren Alkalisalze lösen Chlor-, Brom- und Jodsilber leicht und in grosser Menge auf.

Die meisten der den unterschwefeligsauren Salzen zugeschriebenen Eigenschaften kommen auch den Salzen der Trithionsäure ($KO \cdot S_3O_5$), der Tetrathionsäure ($KO \cdot S_4O_5$) und der Pentathionsäure ($KO \cdot S_5O_5$) zu. Alle diese Salze liefern, mit überschüssigem Kali behandelt, unterschwefeligsaures Kali, die beiden ersteren ausserdem noch schwefeligsaures Kali (157 b.).

342. Fassen wir die Kennzeichen der Salze der verschiedenen Sauerstoffsäuren des Schwefels kurz zusammen. Mit kohlensaurem Kali und Kohle erhitzt, geben alle ein Schwefelmetall, welches auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese Eigenschaft unterscheidet diese Salze von allen anderen Verbindungen, ausgenommen von den Schwefelmetallen und den Schwefelsalzen; aber diese letzteren entwickeln mit Säuren unmittelbar Schwefelwasserstoff.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure zeigen:

die schwefelsauren Salze keine Reaction;

die unterschwefelsauren Salze in der Kälte scheinbar keine Einwirkung, beim Erwärmen entweicht schwefelige Säure;

die schwefeligsauren Salze entwickeln schwefelige Säure, ohne Abscheidung von Schwefel;

die unterschwefeligsauren Salze, sowie die Salze der übrigen »Thionsäuren« entbinden schwefelige Säure unter Abscheidung von Schwefel. Diese Zersetzung tritt zuweilen erst beim Erwärmen ein.

Phosphorsaure Salze.

343. Nur die phosphorsauren Alkalisalze sind in Wasser löslich, alle anderen neutralen phosphorsauren Salze sind darin

unlöslich, werden aber leicht von Säuren aufgelöst. Die löslichen phosphorsauren Salze geben mit Kalksalzen einen Niederschlag, der beim Ansäuern der Flüssigkeit mit Salpetersäure oder Essigsäure leicht verschwindet.

Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zeigen die phosphorsauren Salze keine Reaction, wodurch sie sich von allen den Salzen unterscheiden, welche hierbei saure Dämpfe entwickeln.

Alle phosphorsauren Salze entwickeln beim Erhitzen mit einer Mischung von Kohle und Borsäure oder Kieselsäure in sehr hoher Temperatur freien Phosphor.

Erhitzt man ein trocknes phosphorsaures Salz mit Kalium, so entsteht Phosphorkalium, das mit Wasser in Berührung Phosphorwasserstoff entwickelt. Diese beiden Reactionen zeigen die Salze der übrigen Säuren des Phosphors in gleicher Weise.

Die unlöslichen phosphorsauren Salze lassen sich durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron in lösliches phosphorsaures Natron überführen, worin die Phosphorsäure sich leicht nachweisen lässt. Man übersättigt nämlich hierauf die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und setzt etwas Chlorcalcium zu, wodurch kein Niederschlag entsteht. Neutralisirt man aber die Säure mit Ammoniak, so schlägt sich sogleich phosphorsaurer Kalk nieder. Man kann auch die Lösung statt mit Kalk mit einer Auflösung eines Magnesiasalzes versetzen, und erhält dann auf Zusatz von Ammoniak und Salmiaklösung bei Gegenwart von Phosphorsäure einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Die neutrale Lösung von phosphorsaurem Alkali giebt endlich auch mit Bleisalzen einen weissen Niederschlag. Das phosphorsaure Bleioxyd lässt sich vor dem Löthrohr leicht daran erkennen, dass es in der Flamme zu einer Kugel schmilzt, welche beim Erkalten krystallinisch eckig erstarrt. Die phosphorsauren Alkalien geben endlich noch mit Silberlösung einen eigelben Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak mit Leichtigkeit löslich ist.

Die geringsten Spuren von Phosphorsäure lassen sich mittelst einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak nachweisen. Man versetzt eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit überschüssiger Salpetersäure, wobei kein Niederschlag erfolgt; bringt man hierzu eine Lösung eines phosphorsauren Salzes in Salpetersäure, so entsteht, besonders leicht beim Erwärmen, ein gelber Niederschlag.

Pyrophosphorsaure Salze.

344. Die **neutralen** Salze der Pyrophosphorsäure sind in Wasser mit Ausnahme der Alkalisalze unlöslich, sie lösen sich aber leicht in Säuren und manche auch in überschüssigem pyrophosphorsaurem Alkali auf. Die Lösungen der pyrophosphorsauren Alkalien geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen pulverförmigen Niederschlag, welcher in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich ist, von überschüssig zugesetztem pyrophosphorsaurem Alkali aber nicht gelöst wird. Beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure geht die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Phosphorsäure über; dasselbe geschieht beim Schmelzen der Salze mit Kalihydrat.

Metaphosphorsaure Salze.

345. Die Metaphosphorsäure hat mehrere Modificationen, in welchen sie Salze von verschiedenen Eigenschaften bildet. Auch sie geht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in gewöhnliche Phosphorsäure über. Die löslichen Alkalisalze der Metaphosphorsäure geben mit Silberlösung einen zusammenklebenden weissen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von metaphosphorsaurem Alkali, sowie in Salpetersäure und Ammoniak löslich ist.

Phosphorigsaure Salze.

346. Nur die phosphorigsauren Alkalisalze sind in Wasser löslich. Alle Salze der phosphorigen Säure zersetzen sich beim Erhitzen, und hinterlassen unter Entwickelung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff im Rückstand ein phosphorsaures Salz.

Salpetersäure und Chlor verwandeln die phosphorigsauren Salze in phosphorsaure Salze.

Die phosphorigsauren Salze reduciren manche Metalloxyde, z. B. Silberoxyd und Quecksilberoxyd, am leichtesten in saurer Lösung. Erhitzt man rothes Quecksilberoxyd mit der Lösung eines phosphorigsauren Salzes in Chlorwasserstoffsäure, so verwandelt es sich in ein schwarzes Pulver von metallischem Quecksilber.

Unterphosphorigsaure Salze.

347. Die unterphosphorigsauren Salze zeigen in ihren Reactionen grosse Aehnlichkeit mit den phosphorigsauren Salzen. Wie diese entwickeln sie beim Erhitzen Wasserstoff und Phos-

phorwasserstoff, und hinterlassen phosphorsaures Salz. Durch Salpetersäure und Chlor werden sie in phosphorsaure Salze verwandelt.

Die unterphosphorigsauren Salze unterscheiden sich von den phosphorigsauren Salzen hauptsächlich dadurch, dass sie Barytsalze unter keinen Umständen fällen, während die phosphorigsauren Salze in neutraler Lösung damit einen Niederschlag geben.

Arsensaure Salze.

348. Nur die Alkalisalze der Arsensäure sind in Wasser löslich, die Salze der übrigen Metalloxyde lösen sich dagegen leicht auf Zusatz von Säuren auf.

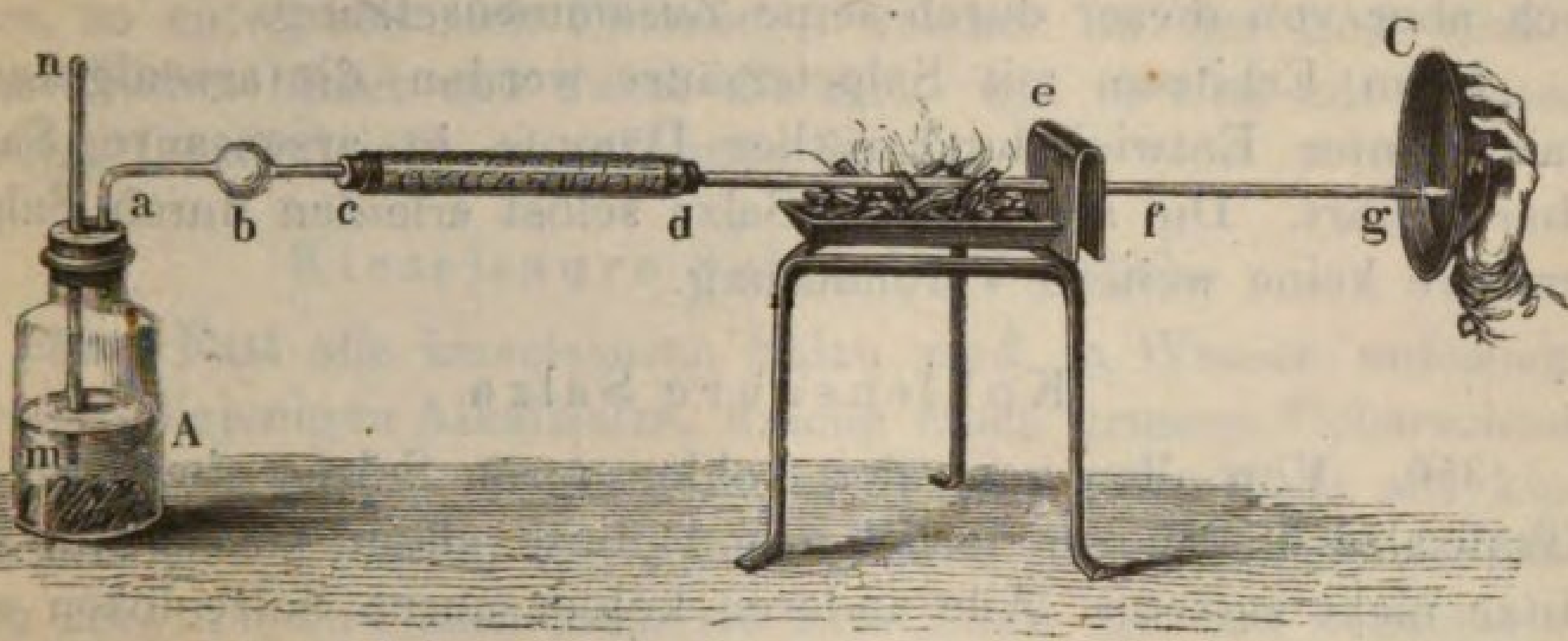
Erhitzt man irgend ein arsensaures Salz in einer kleinen, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit Borsäure und Kohle, so sublimirt metallisches Arsen, welches sich in Form eines spiegelnden Ringes an den höheren Theilen der Röhre absetzt.

Die Lösungen der Arsensäure entwickeln, wenn man sie in einen Apparat bringt, in welchem Wasserstoff aus Schwefelsäure und Zink entwickelt wird, Arsenwasserstoffgas, welchem viel Wasserstoffgas beigemengt ist. Leitet man dieses Gasgemenge durch eine zum Rothglühen erhitzte Glasröhre, so wird der Arsenwasserstoff zersetzt (120.) und das Arsen scheidet sich als spiegelnder Ring an den kälteren Theilen der Röhre ab. Entzündet man dagegen das Gasgemenge bei seinem Austritt aus der zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre, so erhält man eine bläulich-weisse Flamme, aus welcher weisse Nebel von arseniger Säure sich bilden, und welche auf einer in die Flamme gehaltenen kalten Porcellanschale schwarze, metallähnliche Flecken absetzt. Durch diese Reaction kann man die geringsten Spuren eines arsensauren Salzes, oder auch eines arsenigsauren Salzes entdecken, man wendet sie daher bei der Aufsuchung des Arsens in Vergiftungsfällen stets an. Der Apparat hat den Namen Apparat von Marsh erhalten.

Man giebt ihm die in Fig. 116 dargestellte Form. In der Flasche *A* entwickelt man aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink Wasserstoffgas, und setzt, sobald die atmosphärische Luft durch Wasserstoffgas verdrängt ist, die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit durch die Röhre *m n* zu. Das Gemenge von Wasserstoffgas und Arsenwasserstoffgas, welches hierauf sich entwickelt, geht durch die gebogene Röhre *a b c*, ferner durch die mit Baumwolle gefüllte Röhre *c d* (worin mechanisch mitgerissene Theilchen zurückgehalten werden), und gelangt endlich in die dünne und

lange Röhre, welche an einer Stelle mit glühenden Kohlen umgeben ist. Das Arsenwasserstoffgas wird hier zerlegt, und bei *f*,

Fig. 116.



hinter dem Schirm *e* setzt sich das Arsen als Metallspiegel ab. Nimmt man die Kohlen weg und zündet das entweichende Gas bei *g* an, so kann man durch Annähern einer Porcellanschale *C* darauf eine Abscheidung von »Arsenflecken« hervorbringen.

Mit salpetersaurem Silberoxyd geben die Lösungen der arsensauren Salze einen braunrothen Niederschlag, welcher mit grosser Leichtigkeit in Säuren sich löst; er entsteht daher nur in ganz neutralen Lösungen.

Die mit Säure versetzten Lösungen der arsensauren Salze geben mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, der aber häufig erst nach längerer Zeit erscheint. Die arsensauren Salze geben mit einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak versetzt, einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia.

Arsenigsaure Salze.

349. Beim Erhitzen der arsenigsauren Salze mit Borsäure und Kohle entsteht ein Sublimat von Arsen. In dem Apparat von Marsh geben sie Arsenflecken.

Durch Zusatz von Säuren scheidet sich aus concentrirten Lösungen der arsenigsauren Alkalien arsenige Säure in Krystallen aus. Die löslichen arsenigsauren Salze geben mit Silberoxydlösungen einen gelben, und mit Kupferoxydlösungen einen grünen Niederschlag. Die Flüssigkeit muss aber hierbei vollkommen neutral sein, weil die unlöslichen arsenigsauren Salze sich sehr leicht in überschüssiger Säure auflösen.

Die sauer reagirenden Lösungen der arsenigsauren Salze geben mit Schwefelwasserstoff sogleich einen hellgelben, in über-

schüssiger Säure unlöslichen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst. Derselbe gleicht der unter ähnlichen Verhältnissen aus den arsensauren Salzen erhaltenen Fällung, unterscheidet sich aber von dieser durch seine Zusammensetzung.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure werden die arsenigsauren Salze unter Entwickelung rother Dämpfe in arsensaure Salze übergeführt. Die arsensauren Salze selbst erleiden durch Salpetersäure keine weitere Veränderung.

Kohlensaure Salze.

350. Von allen neutralen kohlensauren Salzen sind nur die Alkalisalze in Wasser löslich, und diese allein werden in der Hitze nicht zersetzt. Alle anderen kohlensauren Salze lösen sich nicht in Wasser und verlieren bei mehr oder weniger hoher Temperatur ihre Kohlensäure. Auch aus den Alkalisalzen kann man indessen die Kohlensäure beim Erhitzen mit Kohle vollständig austreiben, indem Kohlenoxyd entweicht.

Leitet man den Dampf von Phosphor über zum Glühen erhitzte kohlensaure Alkalien, so wird die Kohlensäure unter Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt; die abgeschiedene Kohle färbt die Masse schwarz.

Die kohlensauren Salze lassen sich leicht daran erkennen, dass sie beim Uebergiessen mit Säuren aufbrausen; die Kohlensäure wird fast von allen Säuren ausgetrieben, und tritt als Gas auf, welches sich dadurch von allen anderen Gasen unterscheidet, dass es geruchlos ist und in Kalkwasser einen Niederschlag bewirkt.

Borsaure Salze.

351. Die borsauren Salze sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, sämmtlich in Wasser unlöslich. In starker Hitze schmelzen sie zu einer glasartigen Masse, welche farblos ist, wenn das mit der Borsäure verbundene Oxyd keine ihm eigenthümliche Farbe besitzt, sonst aber eine bestimmte Farbe zeigt.

Durch Erhitzen mit Kohle werden die borsauren Salze im Allgemeinen nicht verändert, und nur einigen wird in starker Hitze der Sauerstoff entzogen, wodurch sie in Bormetalle übergehen.

Die starken Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen in wässeriger Lösung die borsauren Salze und machen die Borsäure frei, welche sich aus concentrirten Lösungen in Gestalt kleiner krystallinischer Blättchen

abscheidet. In der Hitze vertreibt dagegen die Borsäure alle flüchtigen Säuren aus ihren Salzen.

Erhitzt man ein borsaures Salz mit Flussspath und Schwefelsäure, so entwickelt sich Fluorbor, welches an der Luft dicke, weisse Nebel bildet und durch die Art, wie es sich mit Wasser zersetzt (211.), leicht zu erkennen ist.

Kieselsaure Salze (Silicate).

352. Fast alle kieselsauren Salze sind in Wasser unlöslich, und nur diejenigen Alkalisalze, welche einen grossen Ueberschuss von Alkali enthalten, lösen sich in Wasser auf. Nicht alle kieselsauren Salze werden von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und man kann sie zum Theil mit den concentrirtesten Säuren kochen, ohne dass sie dadurch eine Veränderung erleiden. Aus anderen kieselsauren Salzen scheidet sich dagegen, wenn man sie mit diesen Säuren erhitzt, die Kieselsäure in Gestalt einer durchsichtigen und farblosen Gallerte ab, welche beim Trocknen sich in ein unlösliches weisses Pulver verwandelt. Man kann dasselbe auf einem Filter sammeln, und an ihm die charakteristischen Eigenschaften der Kieselsäure (184.) nachweisen. Die durch Säuren nicht angreifbaren kieselsauren Salze lassen sich leicht in andere überführen, welche von Säuren zersetzt werden. Man braucht sie hierzu nur mit ihrem 4–5fachen Gewicht von kohlensaurem Natron in einem Platintiegel zum Schmelzen zu erhitzen. Man erhält hierbei ein weit mehr Basis enthaltendes kieselsaures Salz, welches durch Säuren leicht und vollständig unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt wird.

Im Allgemeinen schmelzen die kieselsauren Salze beim Erhitzen; einige aber, wie der kieselsaure Kalk und die kieselsaure Alaunerde, bedürfen hierzu einer äusserst hohen Temperatur. Beim Erhitzen mit Kohle werden einige kieselsaure Salze reducirt; gewöhnlich scheidet sich dabei ein Theil des Metalles ab, so dass ein kieselsaures Salz mit mehr Säure entsteht. Dies geschieht indessen nur bei den kieselsauren Salzen derjenigen Metalloxyde, welche durch Kohle leicht reducirbar sind.

Erhitzt man ein kieselsaures Salz in einem Blei- oder Platingefäss mit Schwefelsäure und Flussspath, so entweicht Fluorkieselgas (213.), welches an der Luft stark raucht, und in Berührung mit Wasser unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure sich zersetzt.

Schwefelsalze (Sulfosalze).

353. Bei der Behandlung der Schwefelsalze mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird die Sulfosäure abgeschieden, und die Sulfobasis unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Da die meisten Sulfosäuren in Wasser unlöslich sind, so kann man dieselben in dem Niederschlag an ihren charakteristischen Eigenschaften erkennen.

Aus Kaliumsulfocarbonat scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure ölartige Tropfen ab, welche Kohlenschwefelwasserstoff, $HS . CS_2$, sind, eine Verbindung, die selbst unter Wasser bald in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff sich zerlegt:

$$KS . CS_2 + HCl = HS . CS_2 + KCl.$$

Setzt man zu Schwefelarsen-Schwefelkalium (Kalium-Sulfarseniat) Chlorwasserstoffsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff, und Schwefelarsen schlägt sich in Gestalt gelber Flocken nieder:

$$KS . AsS_5 + HCl = KCl + HS + AsS_5.$$

Mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium findet eine ganz ähnliche Zersetzung statt, aber man beobachtet nur ein Entweichen von Schwefelwasserstoffgas. Die eine Hälfte dieses Gases stammt von der Zersetzung des Schwefelkaliums ab, die andere ist die abgeschiedene Sulfosäure. Da man auf diese Weise das Sulfosalz nicht von dem Einfach-Schwefelkalium unterscheiden kann, so wendet man hierzu folgendes Verfahren an. Die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle verhalten sich nämlich gegen die Schwefelwasserstoffsäure allein als Sulfobasen. Giesst man daher in eine Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium ein Metallsalz, z. B. schwefelsaures Manganoxydul, so setzt sich dieses mit dem Kaliumsalz in schwefelsaures Kali, Schwefelmangan und Schwefelwasserstoff um. Da der Schwefelwasserstoff sich nicht mit Schwefelmangan verbindet, und auch nicht auf schwefelsaures Manganoxydul einwirkt, so entweicht er gasförmig:

$$KS . HS + MnO . SO_3 = KO . SO_3 + MnS + HS.$$

Giesst man dagegen eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul zu Einfach-Schwefelkalium, so schlägt sich Schwefelmangan nieder, ohne dass Schwefelwasserstoff entweicht:

$$KS + MnO . SO_3 = KO . SO_3 + MnS.$$

Es ist hierbei unbedingt nothwendig, dass die Manganlösung keine freie Säure enthalte, weil diese sonst das Schwefelkalium unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzen würde.

Die Einfach-Schwefelmetalle und die Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle unterscheiden sich ferner von den Mehrfach-Schwefelmetallen dadurch, dass letztere auf Zusatz von Säuren Schwefel abscheiden.

$$KS_5 + HCl = KCl + HS + S_4.$$

Charakteristik der einzelnen Metalle.

354. Wir haben die Metalle zu Anfang (227.) in zwei Abtheilungen gebracht, und in die erste diejenigen gerechnet, welche die grösste Affinität zu Sauerstoff haben, weshalb sie gewöhnlich im metallischen Zustand nicht angewendet werden; das specif. Gewicht derselben beträgt weniger wie 5,0. Wir werden bei diesen *leichten* Metallen nun drei Unterabtheilungen annehmen:

1. *Alkalimetalle*:

Kalium Rubidium
Natrium, Caesium.
Lithium.

Man nennt diese Metalle Alkalimetalle, weil ihre Oxyde schon seit langer Zeit den Namen *Alkalien* führen. Diese Oxyde sind die stärksten Basen und sowohl für sich, als auch in Verbindung mit Kohlensäure in Wasser löslich.

2. *Erdalkalimetalle*; die Oxyde derselben theilen die Eigenschaften der Alkalien und der Erden.

Barium,	Calcium,
Strontium,	Magnesium.

Die Oxyde der Erdalkalimetalle sind starke Basen, die in Wasser löslich sind, mit Kohlensäure aber in Wasser unlösliche neutrale Salze bilden.

3. *Erdmetalle*; die Oxyde dieser Metalle hat man seit langer Zeit *Erden* genannt.

Die Erden sind weit schwächere Basen, die in Wasser unlöslich sind; es gehören hierher:

Aluminium,	Lanthan,
Glycium	Didym,
Zirconium,	Yttrium,
Thorium,	Erbium,
Cerium,	Terbium.

I. Alkalimetalle.

Kalium.

Aequivalent: K = 39,2.

355. Das Kalium kommt nur in gebundenem Zustande, aber sehr verbreitet auf der Erde vor. Ein grosser Theil der die krystallinischen Gesteine zusammensetzenden Mineralien, wie Feldspath, Glimmer u. s. w., enthalten kieselsaures Kali als wesentlichen Bestandtheil. Durch Verwitterung und Zersetzung dieser Felsarten sind die geschichteten Gesteine entstanden; sie haben hierbei einen grossen Theil ihres Kaligehalts verloren, aber sie enthalten immer noch eine gewisse, durch die chemische Analyse nachweisbare Menge von Kali. Die Kalisalze sind für die Entwickelung der Pflanzen unentbehrlich. Sie werden von diesen dem Boden allmälig entzogen, und bleiben, wenn man dieselben verbrennt, in der Asche zurück. Der grösste Theil der in den Gewerben verbrauchten Kalisalze wird in dieser Weise gewonnen.

Die Festigkeit des Kaliums wechselt ansehnlich mit der Temperatur. Unter 0° ist es ziemlich brüchig, und zeigt auf dem Bruch Spuren von Krystallisation. Bei 15° ist es weich, und lässt sich leicht kneten und mit dem Messer schneiden. Der frische Schnitt besitzt die weisse Farbe des Silbers, aber diese hält nur einen Augenblick an, weil das Kalium sich sogleich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, wodurch die Oberfläche matt wird. Bei 55° schmilzt das Kalium vollständig und sieht dann wie Quecksilber aus. In der Rothglühhitze destillirt es in Gestalt eines grün gefärbten Gases über.

Die Dichtigkeit des Kaliums beträgt 0,865 bei 15°; sie ist daher kleiner als die des Wassers.

An der Luft oxydirt sich das Kalium rasch und überzieht sich mit einer Schicht Kaliumoxydhydrat (Kalihydrat), welche die weitere Oxydation der inneren Theile eines Kaliumstückes erschwert, so dass eine etwas grosse Kaliumkugel erst nach längerer Zeit vollständig bis ins Innere oxydirt ist. Erhitzt man Kalium an der Luft, so fängt es Feuer und verbrennt mit violetter Flamme.

Das Kalium zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und macht daraus den Wasserstoff frei. Wirft man ein Stück Kalium auf Wasser, so rollt es auf der Oberfläche desselben in Gestalt einer kleinen glänzenden Kugel umher, welche fortwährend abnimmt und von einer kleinen violetten Flamme umgeben ist. Diese Flamme rührt von der Verbrennung des durch das Kalium entwickelten Wasserstoffs her. Sobald die Verbrennung aufhört, wird die kleine Kugel mit grosser Gewalt zersprengt, und ihre Stücke fahren nach allen Richtungen umher, so dass man sich in Acht nehmen muss, um nicht Theile davon in die Augen zu bekommen, wodurch schlimme Zufälle entstehen könnten. Man stellt den Versuch daher am besten in einer etwas tiefen Glocke (Fig. 117) an, die man nur zum Theil mit Wasser füllt, oder man wirft das Kaliumstück in einen zur Hälfte mit Wasser angefüllten Kolben. Wegen der leichten Veränderlichkeit des Kaliums muss man bei der Aufbewahrung desselben besondere Vorsichtsmaassregeln anwenden. Gewöhnlich bewahrt man dasselbe in Gläsern mit eingeriebenem Stopfen auf, die hierauf mit wasserfreiem Steinöl ganz angefüllt werden. Das Steinöl ist eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche durch Kalium nicht verändert wird. Aber auch hierin verliert das Kalium nach längerer Zeit seine metallglänzende Oberfläche, indem Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wird; nur in zugeschmolzenen Gläsern lässt es sich beliebig lange unverändert erhalten.

Fig. 117.



Das Kalium gehört zu den mit der grössten Verwandtschaft zu Sauerstoff begabten Körpern, und wird daher häufig angewendet, wenn man den Oxyden Sauerstoff entziehen will. Wir haben z. B. gesehen, dass man durch Zersetzung der Borsäure mit Kalium Bor erhält (80.). Einige Körper können indessen in starker Hitze dem Oxyde des Kaliums Sauerstoff entziehen und

das Kalium hierdurch frei machen; dies geschieht z. B. durch Eisen bei der Weissglühhitze. In dunkler Rothglühhitze wird die Kohlensäure durch Kalium unter Abscheidung von Kohle zerlegt, aber in der Weissglühhitze entzieht im Gegentheil die Kohle dem Oxyd des Kaliums Sauerstoff. Man wendet dieses Verhalten zur Darstellung des Kaliums an.

356. Das Kalium wurde zuerst *) durch Zersetzung des Kaliumoxydhydrats (Kalihydrats) mittelst einer starken galvanischen Batterie dargestellt. Kurze Zeit darauf gelang es, das Kalium in grösserem Maassstabe durch Zersetzung des Kalihydrats mittelst Eisen in der Weissglühhitze zu gewinnen, aber auch diese Methode wurde verlassen; man wendet jetzt zur Darstellung des Kaliums die Einwirkung der Kohle auf kohlensaures Kali in starker Hitze an. Hierbei ist eine innige Mischung des kohlensauren Kalis mit der Kohle sehr wesentlich; vermengt man kohlensäures Kali mit Kohle, so erhält man niemals eine innige Mischung, und da ersteres schon lange vor der Temperatur schmilzt, in welcher es von der Kohle zersetzt wird, so fliesst dasselbe unten zusammen und die leichtere Kohle schwimmt oben auf. Eine innigere Vertheilung erhält man schon, wenn man zu der Mischung von Kohle und kohlensaurem Kali Wasser bringt, welches letzteres löst. Die Lösung wird von der Kohle aufgesogen, und bei dem Erhitzen geht das Wasser fort und hinterlässt das kohlensaure Kali mit der Kohle innig vermengt. Ein sehr inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle erhält man durch Zersetzung gewisser Kalisalze organischer Säuren in der Hitze.

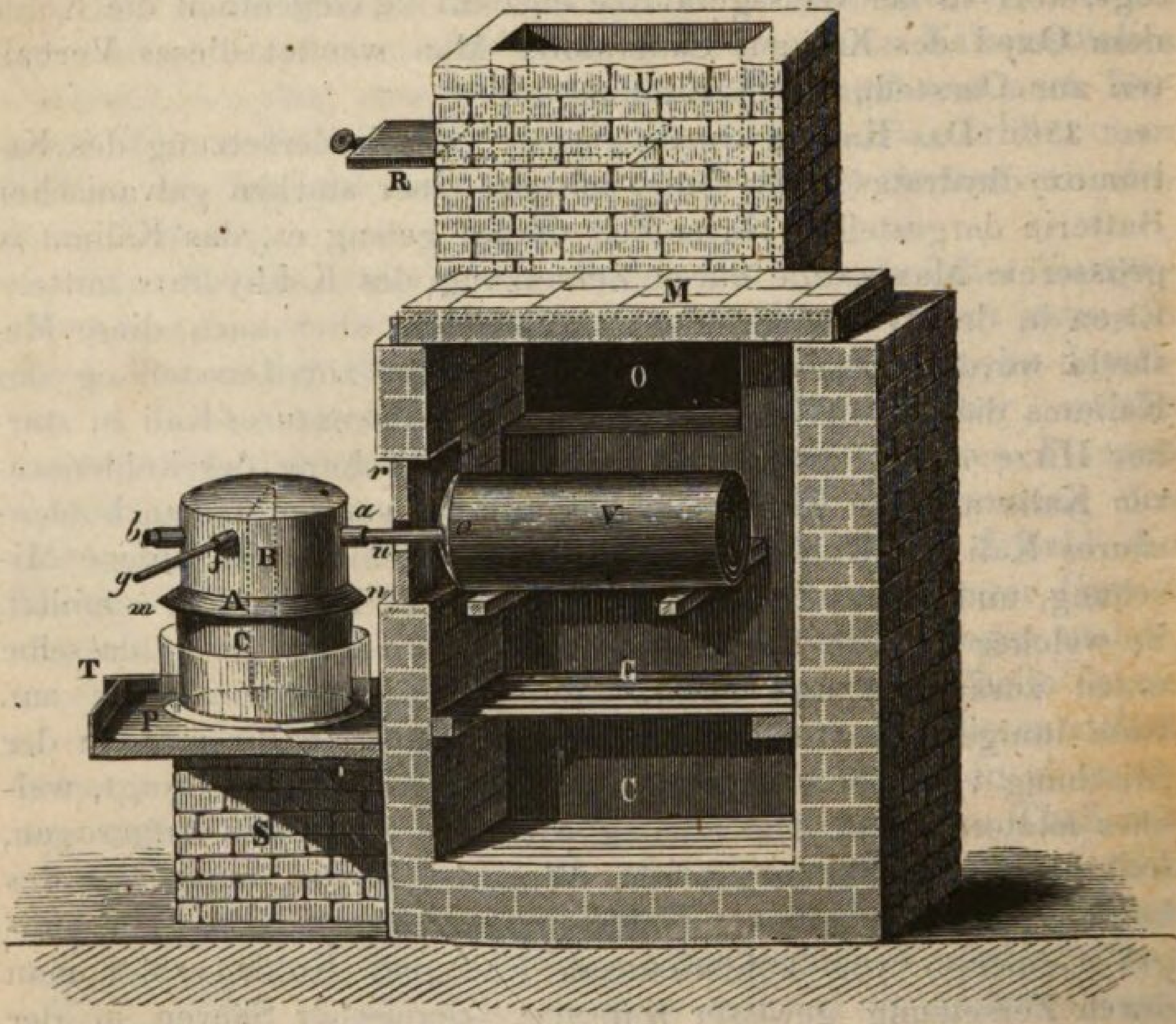
Das zweifach-weinsaure Kali (der Weinstein) eignet sich hierzu vollkommen; es hinterlässt viel Kohle und findet sich zu billigem Preis im Handel vor, wenn man es im unreinen Zustande, als rohen Weinstein, anwenden will.

Der Weinstein wird in eisernen Gefässen verkohlt, und der Rückstand, mit gröblich gepulverter Kohle vermengt, in eine schmiedeeiserne Flasche *V* (Fig. 118 a. f. S.) mit eingeschliffenem eisernem Rohr *a* gebracht. Die eiserne Flasche wird in einen Ofen gelegt, so dass das Eisenrohr durch die Ofenwand hervorragt; das Rohr steht mit einer kupfernen, mit Steinöl zur Hälfte angefüllten Vorlage in Verbindung, wodurch die Berührung des überdestillirten Kaliums mit der Luft abgeschnitten ist. Man

*) Davy machte 1807 die höchst wichtige Entdeckung, dass das Kali ein Metalloxyd ist, und stellte das Metall daraus zuerst dar.

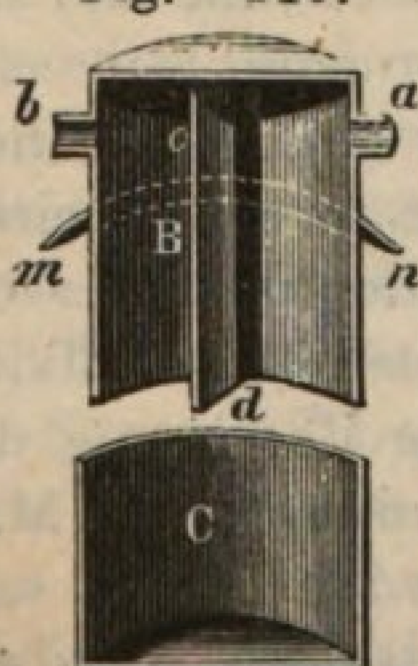
erhöht die Temperatur allmälig und lässt sie zuletzt möglichst hoch steigen. Nach einiger Zeit fängt die Kohle auf das kohlen-

Fig. 118.



saure Kali zu wirken an; aus der Röhre *y* entweicht eine ansehnliche Menge von Kohlenoxydgas, und das freiwerdende Kalium verflüchtigt sich und fällt in Tropfen in die Vorlage nieder. Die Vorlage besitzt eine eigenthümliche Einrichtung. Sie besteht aus zwei köcherförmig in einander passenden Theilen (Fig. 119).

Fig. 119.



Der obere Theil ist ferner durch eine Scheidewand *i* in zwei Theile getheilt, welche nur durch eine enge Oeffnung mit einander communiciren, doch so, dass man von *b* aus einen langen eisernen Bohrer durch die Scheidewand bis nach *a* einführen kann, um die zuweilen eintretende Verstopfung der Röhre *a* wieder zu heben. Die Vorlage wird während der Operation in kaltes Wasser gestellt und der Deckel mit Eisstücken umgeben.

Die Operation ist beendigt, sobald kein Gas bei *y* mehr ent-

weicht; man nimmt die Vorlage weg und hebt den oberen Theil derselben ab. Im Inneren findet man das Kalium in Gestalt unregelmässiger, kugelartiger Massen, vermengt mit einem schwarzen Stoffe. Man reinigt es, indem man es in Leinwand eingeschlossen auf 60° im Steinöl erhitzt, wobei es schmilzt und durch gelindes Drücken mit einer stählernen Pincette ausgepresst wird, während die Unreinigkeiten von der Leinwand zurückgehalten werden. Das auf diese Weise filtrirte Kalium sammelt sich auf dem Boden des Gefässes in Gestalt glänzender metallischer Kugeln oder in einer zusammenhängenden Masse an.

Will man das Kalium absolut rein haben, so muss man es abermals in demselben Apparate destilliren.

Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff.

357. Das Kalium vereinigt sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, zu einem Oxyd KO, welches man **Kali** nennt, und einem Hyperoxyd, welches dreimal so viel Sauerstoff als das Oxyd enthält und daher der Formel KO_3 entspricht.

Bringt man auf einem Silbernachen ein Stück Kalium in eine Glasröhre, und erhitzt es darin, während man einen Strom trocknes Sauerstoffgas durchleitet, so verbrennt das Metall zu einem gelblichen, schmelzbaren Stoff, dem Kaliumhyperoxyd. Derselbe löst sich leicht, aber unter Zersetzung, indem $^2/_3$ seines Sauerstoffgehalts frei werden, in Wasser auf, und beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt Kaliumoxydhydrat, das in der Rothglühhitze, ohne das Wasser zu verlieren, schmilzt.

Das Kaliumoxyd oder Kali kann man nur sehr schwierig ganz rein erhalten. Man verwandelt z. B. ein bekanntes Gewicht Kalium durch Erhitzen im Sauerstoffgas in Kaliumhyperoxyd, und schmilzt dieses mit der doppelten Menge von Kalium, die man früher angewendet hatte, während man Stickstoffgas durch die Röhre leitet, zusammen:

$$KO_3 + 2K = 3KO.$$

Leichter erhält man das Kali durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit eben so viel Kalium, als schon darin enthalten

ist, wobei der Wasserstoff des Wassers frei wird und der Sauerstoff desselben sich mit Kalium vereinigt:

$$KO . HO + K = 2KO + H.$$

Man kann das Kali nicht auf die bei den meisten anderen Oxyden angewendete Weise, nämlich durch Glühen des salpetersauren Salzes, darstellen. Erhitzt man das salpetersaure Kali in einer Glas- oder Porcellanretorte, so geht es in der Rothglühhitze in salpeterigsaures Kali unter Entwickelung von Sauerstoffgas über:

$$KO . NO_5 = KO . NO_3 + 2O.$$

In höherer Temperatur wird auch das salpeterigsaure Kali unter Freiwerden von Sauerstoff und Stickstoff zerlegt, aber ein Theil des Sauerstoffs wird stets von dem Kali zurückgehalten, wodurch es eine Beimengung von Kaliumhyperoxyd erhält. Man kann das salpetersaure Kali in Glas- oder Porcellangefässen nicht vollständig durch Hitze zersetzen, weil die kieselsauren Salze, aus denen das Glas und Porcellan besteht, in der Hitze durch das Kali stark angegriffen werden, so dass die Retorten bald durchlöchert sind. Auch in Platingefässen erreicht man keine besseren Resultate, da das Platin in der Hitze von Kali bei Gegenwart von Sauerstoff stark angegriffen wird. Silbergefässe werden unter diesen Umständen nicht angegriffen, sie schmelzen aber zu leicht, als dass man das salpeterigsaure Kali in ihnen vollständig zersetzen könnte.

Das Kalihydrat, das wir sogleich näher kennen lernen wollen, ist dagegen sehr leicht darzustellen und gehört zu den am häufigsten in unseren Laboratorien angewendeten Stoffen.

Von den beiden Oxyden des Kaliums spielt nur das eine, das Kali nämlich, die Rolle einer Basis, und zwar ist es die stärkste Basis, welche wir kennen. Das Kaliumhyperoxyd bietet wenig Interesse dar, da man noch keine Verbindung desselben kennt; in Berührung mit Wasser oder Säuren verwandelt es sich sogleich unter Entwickelung von Sauerstoff in Kalihydrat oder ein Kalisalz.

Kalisalze.

Verbindungen des Kalis mit Wasser.

358. Man kann zwei Verbindungen des Kalis mit Wasser darstellen; die erste, welche man gewöhnlich unter dem Namen Kalihydrat versteht, ist einfach gewässertes Kali, $KO . HO$; eine zweite ist fünffach gewässertes Kali, $KO + 5HO$.

Bei der Zersetzung des Wassers durch Kalium entsteht Kalihydrat, $KO . HO$, welches sich im Wasser löst; dasselbe bildet sich auch, wenn man ein Kalisalz mit einer Basis zersetzt, welche mit der vorhandenen Säure ein unlösliches Salz bildet. Auf letztere Weise stellt man in den Laboratorien stets das so häufig gebrauchte Kalihydrat dar, nämlich durch Zersetzung des kohlensauren Kalis durch Kalk.

Man löst 1 Thl. kohlensaures Kali in 10 Thln. Wasser auf; ist dasselbe unrein und löst es sich nicht vollständig auf, so lässt man die Flüssigkeit ruhig stehen und giesst den klaren Theil derselben in eine ganz reine eiserne Pfanne, erhitzt sie darin zum Kochen, und setzt in Wasser vertheilten, gelöschten Kalk zu. Man bringt in dieser Weise allmälig $^2/_3$ Theile Kalk zu, und unterhält hierbei fortwährend das Kochen. Um zu sehen, ob die Zersetzung vollendet sei, nimmt man mit einer Pipette etwas von der Flüssigkeit heraus, lässt dieselbe in einer Proberöhre sich klären, giesst von der klaren Flüssigkeit einen Theil in eine andere Proberöhre, und versetzt sie darin mit Chlorwasserstoffsäure. War alles kohlensaure Kali zersetzt, so darf hierbei kein Aufbrausen mehr stattfinden. Braust die Flüssigkeit dagegen auf, so muss man noch einige Zeit lang kochen und nöthigenfalls noch etwas Kalk zusetzen, bis bei einer neuen Probe kein Aufbrausen mehr erfolgt. Wenn dieser Punkt eingetreten ist, nimmt man die Pfanne vom Feuer, lässt in der Ruhe absitzen, wobei man am besten zur Vermeidung einer Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft dieselbe zudeckt, und zieht mittelst eines Hebers die klare Lösung in Gläser mit eingeriebenem Stopfen ab, wenn man das Kali in gelöster Form aufbewahren will. Diese Lösung führt den Namen Kalilauge.

Will man dagegen festes Kalihydrat darstellen, so dampft man die Lösung in einem kupfernen, besser noch einem silbernen Gefäss rasch ein. Man unterhält hierbei ein möglichst lebhaftes

Kochen, damit der Wasserdampf die Luft von der Berührung mit der Lösung abhalte und dadurch die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft verhindert werde.

Ist das Gefäss zuletzt rothglühend, so ist alles überschüssige Wasser entfernt, und das zurückbleibende Kalihydrat, KO . HO, bildet eine Flüssigkeit von ölartiger Consistenz. Hat sich während des Verdampfens etwas kohlensaures Kali gebildet, so schwimmt dasselbe, weil es erst in weit höherer Temperatur schmilzt, auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines Schaumes, den man mit einem Schaumlöffel abnehmen kann. Man giesst das Kalihydrat auf eine Kupferplatte aus, worauf es schnell erstarrt, zerbricht es dann in Stücke und hebt diese in gut verschlossenen Gläsern auf.

Hat man hierbei reines kohlensaures Kali angewendet und ist mit der gehörigen Sorgfalt verfahren, so erhält man fast reines Kalihydrat; das auf diese Weise dargestellte, in dem Handel vorkommende Aetzkali ist dagegen fast niemals rein. Man wendet nämlich gewöhnlich zu seiner Darstellung kohlensaures Kali an, welches mit schwefelsaurem Kali, kieselsaurem Kali und Chlorkalium verunreinigt ist; ausserdem ist das kohlensaure Kali gewöhnlich nicht vollständig zersetzt worden.

359. Man kann das käufliche Kalihydrat dadurch reinigen, dass man es mit sehr starkem Alkohol gelinde erwärmt, wobei das Kalihydrat sich in dem Alkohol löst, und das schwefelsaure Kali und Chlorkalium als krystallinische Masse ungelöst zurückbleiben. Auf dem Boden des Gefässes zeigt sich ausserdem eine dicke ölartige Schicht, welche eine Auflösung von kohlensaurem Kali in Wasser ist. Man nimmt die obere alkoholische Flüssigkeit mit einem Heber ab, destillirt etwa $^2/_3$ davon ab, wobei absoluter Alkohol übergeht, und dampft zuletzt rasch in einer Silberschale ein, bis diese rothglüht und geschmolzenes Kalihydrat enthält, das man auf eine Silberplatte ausgiesst. Während des Abdampfens hat sich die Lösung gewöhnlich braun gefärbt, was von einer Zersetzung des Alkohols durch das Kali und den Sauerstoff der Luft herrührt; dieser braune Stoff wird aber beim weiteren Erhitzen, sobald nämlich das Kalihydrat schmilzt, zerstört, und man erhält ein farbloses Kalihydrat, welches aber stets etwas von der Zersetzung des organischen Stoffes herrührendes kohlensaures Kali enthält, dagegen frei von schwefelsauren Salzen und Chlormetallen ist. Will man dasselbe durchaus frei von Kohlensäure haben, was für die gewöhnlichen Anwendungen unnöthig ist, so muss man es nochmals in Wasser lösen und mit

etwas Kalkmilch kochen. Die Lösung hebt man in verschlossenen Flaschen auf; sie enthält keinen Kalk, weil der Kalk in Kalilauge unlöslich ist.

360. Man kann das kohlensaure Kali nur in verdünnter Lösung mit Kalk zersetzen, und erhält daher auch nur verdünnte Lösungen von Kalihydrat, aus welchen man viel Wasser verdampfen muss, bevor man Kalihydrat gewinnt. In einer concentrirten Lösung kann man kohlensaures Kali mit beliebig viel Kalk kochen, ohne dass es in Kalihydrat verwandelt wird, ja umgekehrt wird eine concentrirte Lösung von Kalihydrat durch Kochen mit kohlensaurem Kalk in kohlensaures Kali übergeführt, in dem Maasse, dass der Kalk seine Kohlensäure dadurch vollständig verlieren kann. Man muss hierauf bei der Darstellung des Kalihydrats stets Rücksicht nehmen.

Das Kalihydrat oder Aetzkali ist ein weisser, undurchsichtiger Körper, von krystallinischem Bruch; sein specif. Gewicht ist etwa 2,1. In dunkler Rothglühhitze schmilzt es, und in der Weissglühhitze verflüchtigt es sich ohne Zersetzung. Es verliert sein Wasser nur durch stärkere Säuren, mit welchen sich das Kali verbindet. Es hat die Formel $KO \cdot HO$, und enthält 16 Procent Wasser.

Das Kalihydrat zerfliesst an der Luft; legt man ein Stück davon in eine Porcellanschale, so verwandelt es sich an der Luft bald in eine syrupdicke Flüssigkeit. Gleichzeitig absorbirt das Kali Kohlensäure aus der Luft, und wird dadurch in kohlensaures Kali verwandelt, welches aber selbst zerfliesslich ist, und sich daher nicht abscheidet.

361. Das Aetzkali greift die Thiersubstanzen an und löst sie auf; man wendet es daher unter dem Namen *lapis causticus* in der Chirurgie zum Aetzen des Fleisches an, und stellt es durch Eingiessen, im geschmolzenen Zustande, in eine Form von Bronce in Gestalt von Stäbchen dar.

Kohlensaures Kali.

362. Das Kali bildet mit der Kohlensäure drei Salze, das einfach-kohlensaure Kali, $KO \cdot CO_2$; das anderthalbfach-kohlensaure Kali, $KO \cdot \frac{3}{2}\, CO_2$, und das zweifach-kohlensaure Kali, $KO \cdot 2\, CO_2$.

Einfach- (neutrales) kohlensaures Kali: $KO \cdot CO_2$.

Das neutrale kohlensaure Kali wird gewöhnlich aus der Asche der Pflanzen dargestellt. In dem Saft der Pflanzen finden sich

besonders Kali, Kalk und Magnesia in Verbindung mit organischen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren, gelöst. Beim Verbrennen der Pflanzen werden die organischen Säuren zerstört, und Kali, Kalk und Magnesia bleiben als kohlensaure Salze zurück. Die Asche der Pflanzen enthält indessen ausserdem noch schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Chlornatrium, Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk und Magnesia, sowie Kieselsäure. Die an dem Ufer des Meeres wachsenden Pflanzen enthalten ausser Kali auch noch eine ansehnliche Menge von Natron, die Pflanzen im Binnenland aber fast nur Kali; diese letzteren wendet man daher besonders zur Gewinnung des kohlensauren Kalis an.

Man behandelt die Asche dieser Pflanzen mit Wasser, nimmt so alle löslichen Salze, namentlich kohlensaures Kali, die Chlormetalle und schwefelsauren Salze weg, und dampft die Lauge zur Trockne ein. Dieser Rückstand findet sich in dem Handel unter dem Namen: rohe Potasche.

Die rohe Potasche enthält 50 — 60 Proc. kohlensaures Kali und ein wenig Natron; das Uebrige besteht aus schwefelsaurem, wenig kieselsaurem Kali und Chlorkalium. Man reinigt sie durch Behandlung mit ihrem gleichen Gewicht kalten Wassers, womit man sie mehrere Tage lang, unter zeitweisem Umrühren, stehen lässt. Die fremden Salze, welche weniger leicht in Wasser löslich sind, bleiben hierbei zum grössten Theil ungelöst zurück. Man giesst die Lösung ab und verdampft sie rasch, wobei nach dem Erkalten kleine Krystalle von fast reinem kohlensaurem Kali sich abscheiden (gereinigte Potasche).

363. Ein reineres kohlensaures Kali erhält man beim Glühen des gereinigten sauren weinsauren Kalis (Weinstein) in einem eisernen Tiegel; hierbei bleibt im Rückstand ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. Wenn man denselben mit Wasser behandelt, so bleibt die Kohle zurück, und das kohlensaure Kali wird gelöst, worauf es durch Abdampfen der Flüssigkeit in fester Form erhalten werden kann. Zuweilen stellt man kohlensaures Kali aus einem Gemenge von 1 Thl. saurem weinsaurem Kali und 2 Thln. Salpeter dar, welches man in einen rothglühenden eisernen Tiegel wirft, wobei der Kohlenstoff der Weinsäure vollständig auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure verbrennt, so dass eine weisse Masse hinterbleibt, welche den Namen weisser Fluss erhalten hat, und fast ganz aus kohlensaurem Kali besteht. Dieselbe enthält indessen stets eine gewisse Menge von salpeterigsaurem Kali, was man zwar durch verminderten Zusatz

von Salpeter vermeiden kann; aber in diesem Falle findet sich stets eine Beimengung von cyansaurem Kali. Durch Verpuffen von 2 Thln. Weinstein mit 1 Thl. Salpeter erhält man einen schwarzen Rückstand, den sogenannten schwarzen Fluss.

Das kohlensaure Kali ist in Wasser äusserst leicht löslich, so dass es schon an der Luft zerfliesst; die Lösung besitzt eine stark alkalische Reaction. Aus einer, in der Wärme bereiteten, sehr concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali scheiden sich beim Erkalten Krystalle mit 20 Procent Wasser aus, welche die Formel $KO \cdot CO_2 + 2\,HO$ besitzen.

Zweifach-kohlensaures Kali: $KO \cdot 2\,CO_2$.

364. Leitet man in eine concentrirte Lösung von einfach-kohlensaurem Kali einen Strom von Kohlensäure, so lange davon noch aufgenommen wird, so scheiden sich monoklinometrische Krystalle von zweifach-kohlensaurem Kali aus. Dasselbe löst sich in 4 Thln. kaltem Wasser; die Krystalle enthalten 9 Proc. Wasser und ihre Formel ist daher $KO \cdot 2\,CO_2 + HO$. Beim Erwärmen verlieren sie das Wasser und die Hälfte der Kohlensäure und verwandeln sich in einfach-kohlensaures Kali.

Salpetersaures Kali.

365. Das salpetersaure Kali, welches im Handel den Namen Salpeter führt, findet sich fertig gebildet in der Natur. Man kann es auch direct durch Vereinigung von Salpetersäure und Kali, oder durch Zersetzung des kohlensauren Kalis mit dieser Säure darstellen. Beim Verdampfen der Auflösung scheiden sich säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems aus, welche gewöhnlich im Inneren hohl sind, weil sie durch Vereinigung einer grossen Anzahl einzelner Krystalle entstehen. Die Krystalle enthalten kein Wasser, und ihre Formel ist $KO \cdot NO_5$.

Das salpetersaure Kali zeigt einen kühlen, etwas bitteren Geschmack; sein specif. Gewicht ist 1,933. Beim Erhitzen auf 350° schmilzt es zu einer leichtflüssigen Flüssigkeit, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer grobstrahligen Masse. In stärkerer Hitze zersetzt es sich unter Entwickelung von Sauerstoff zu salpeterigsaurem Kali, $KO \cdot NO_3$; in noch höherer Temperatur wird auch dieses zersetzt, wobei Sauerstoff und Stickstoff entweichen, so dass Kali, KO, zurückbleibt, welches aber stets eine gewisse Menge von Kaliumhyperoxyd enthält. Die vollständige Zersetzung kann man weder in Glas-, noch in Porcellangefässen

vornehmen, weil diese durch Kali sehr stark angegriffen und in wenigen Augenblicken durchbohrt werden.

Die Löslichkeit des salpetersauren Kalis in Wasser nimmt mit steigender Temperatur sehr rasch zu:

100 Thle.	Wasser	lösen	bei	0° . . .	13,32	salpetersaures	Kali
100	»	»	»	18° . . .	29,00	»	»
100	»	»	»	45° . . .	74,60	»	»
100	»	»	»	97° . . .	236,00	»	»

Aus einer in der Wärme gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali scheidet sich daher beim Erkalten bei weitem der grösste Theil des Salzes ab.

Das salpetersaure Kali wirkt in der Hitze sehr heftig oxydirend. Wirft man ein Stück Salpeter auf glühende Kohlen, so verbrennen diese an der Berührungsstelle lebhaft unter Sprühen. Ein Gemenge von Schwefel und Salpeter verbrennt, wenn man es in einen glühenden Tiegel wirft, heftig mit grosser Lichtentwickelung, wobei schwefelsaures Kali entsteht. Man wendet diese Eigenschaft häufig in den Laboratorien zur Oxydation verschiedener Stoffe an; so haben wir gesehen (160.), dass das Selen beim Erhitzen mit Salpeter in selensaures Kali verwandelt wird, und arsenige Säure unter denselben Umständen in arsensaures Kali übergeht. Der Salpeter ist ferner ein Hauptbestandtheil des Schiesspulvers.

366. Wir haben angeführt, dass der Salpeter in der Natur fertig gebildet vorkommt. In mehreren heissen Ländern, namentlich in Ostindien und Aegypten, wittert nach der Regenzeit auf der Oberfläche des Bodens eine reichliche Menge eines Salzes aus. Man nimmt die ganze obere Schicht des Bodens auf eine Tiefe von einigen Zollen ab, behandelt sie mit Wasser, worin die löslichen Salze sich auflösen, und lässt die Flüssigkeiten, welche man hierdurch erhält, in grossen Bassins durch die Sonnenwärme verdunsten, wobei eine bedeutende Menge von salpetersaurem Kali in grossen Krystallen anschiesst. Dieses Salz wird als roher indischer Salpeter in den Handel gebracht. Die Mutterlauge enthält noch viele salpetersaure Salze, hauptsächlich Kalk- und Magnesiasalz, und könnte durch Zusatz von Kalisalzen noch viel salpetersaures Kali liefern.

367. Man erzeugt den Salpeter auch künstlich, indem man dieselben Bedingungen herbeiführt, unter welchen wahrscheinlich die Entstehung des natürlichen Salpeters stattfindet. Man vermengt nämlich stickstoffhaltige Thierstoffe mit kohlensauren Salzen, wozu man gewöhnlich natürlichen kohlensauren Kalk oder

Magnesia in möglichst feinzertheiltem Zustande anwendet. Bleibt dieses Gemenge bei Zutritt der Luft mehrere Jahre sich selbst überlassen, so enthält es eine grosse Menge von salpetersauren Salzen, indem der Stickstoff der Thiersubstanzen mit dem Sauerstoff der Luft sich zu Salpetersäure vereinigt, welche an die vorhandenen Basen, Kalk und Magnesia, tritt. Man laugt die Masse mit Wasser aus, und verwandelt die salpetersauren Salze durch Zusatz von Kalisalzen in salpetersaures Kali. Jetzt wird dieses Verfahren nur noch selten in den sogenannten Salpeterplantagen ausgeführt; häufig laugt man auch den Bewurf alter Gebäude, namentlich von Ställen u. s. w., aus.

368. Die Laugen, welche man in dieser Weise gewinnt, enthalten nur wenig salpetersaures Kali, sondern hauptsächlich salpetersauren Kalk und Magnesia, und ausserdem Chlornatrium und Chlorcalcium. Die salpetersauren Salze müssen sämmtlich in salpetersaures Kali verwandelt werden, weshalb man die Lauge mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali versetzt; es scheidet sich dann kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk ab, und nachdem die Flüssigkeiten hinlänglich klar geworden sind, giesst man sie ab und dampft sie in den Siedepfannen ein. An anderen Orten filtrirt man die Laugen durch Schichten von Asche, welche zugleich kohlensaures und schwefelsaures Kali enthalten, wodurch der gelöste salpetersaure Kalk und die Magnesia zersetzt werden; die Flüssigkeit läuft sehr klar durch und kann sogleich eingedampft werden.

369. Der rohe Salpeter enthält viele fremde Stoffe, namentlich Chlornatrium beigemengt, welche entfernt werden müssen. Die Trennung dieser zwei Salze stützt sich auf das verschiedene Verhalten derselben gegen kaltes und warmes Wasser. Während 100 Thle. Wasser von 10° 22 Thle. Salpeter auflösen, nehmen 100 Thle. Wasser bei 100° über 250 Thle. Salpeter auf; das Chlornatrium ist dagegen in der Wärme kaum löslicher als in der Kälte, und 100 Thle. Wasser lösen unter allen Verhältnissen fast 36 Thle. Chlornatrium auf. In der Kälte ist der Salpeter also schwerer löslich als das Chlornatrium, in der Wärme dagegen weit leichter löslich als dieser Körper. Man behandelt daher den rohen Salpeter mit genau so viel kochendem Wasser, als zur Auflösung des sämmtlichen salpetersauren Kalis nothwendig ist; der grösste Theil des Chlornatriums bleibt hierbei ungelöst. Man giesst die Lösung ab, versetzt sie mit eben so viel Wasser als sie schon enthält, kocht sie einige Zeit mit etwas Eiweiss, um sie zu klären, und giesst sie in die Krystallisations-

gefässe, in welchen sie vollständig erkaltet. Das in dem Wasser gelöste Chlornatrium kann sich beim Erkalten nicht abscheiden, da es jetzt doppelt so viel Wasser vorfindet als ursprünglich, und die Löslichkeit desselben in kaltem Wasser nur unbedeutend geringer ist als die in kochendem; aber der Salpeter wird während des Erkaltens zum grössten Theil auskrystallisiren. Die Flüssigkeit wird hierbei in fortwährender Bewegung erhalten, damit sich der Salpeter nur in kleinen Krystallen ausscheiden kann, die sich leichter abwaschen lassen, und in dem Maasse, als sie sich bilden, herausgenommen werden. Man lässt die Krystalle abtropfen, bringt sie hierauf auf einen unten verstopften Trichter und übergiesst sie darin mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter, die man nach einiger Zeit ablaufen lässt. Die gesättigte Lösung von Salpeter kann nicht mehr von diesem Salze auflösen, aber sie verdrängt die den Krystallen beigemengte Mutterlauge, worin Chlornatrium enthalten ist.

370. Das Schiesspulver ist ein inniges Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle. In Frankreich vermengt man sie gewöhnlich in folgenden Verhältnissen:

Militairpulver	75	Salpeter	12,5	Kohle	12,5	Schwefel
Jagdpulver	76,9	»	13,5	»	9,6	»
Sprengpulver	62	»	18	»	20	»

Die Wirkung des Pulvers beruht darauf, dass es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet und dabei ein sehr beträchtliches Volum von erhitztem Gas entbindet; geschieht dieses in einem abgesperrten Raum, so äussern die Gase einen grossen Druck auf die Wände des Gefässes und können daher, wenn ein Theil beweglich ist, diesen mit Gewalt fortschleudern.

Die Zusammensetzung des Militair- und Jagdpulvers nähert sich folgendem Verhältniss:

1	Aeq.	salpetersaures Kali	74,8
1	»	Schwefel	11,9
3	»	Kohle	13,3
			100,0,

und man kann hiernach annehmen, dass die bei dem Verpuffen des Pulvers stattfindende Zersetzung durch die Gleichung:

$$KO \cdot NO_5 + S + 3C = KS + N + 3CO_2$$

dargestellt werden muss; die gasförmigen Producte, welche durch ihre Ausdehnung die bewegende Kraft hervorbringen, sind also

Stickstoff und Kohlensäure; der feste Rückstand, welcher zum Theil in dem Gewehr bleibt, ist Schwefelkalium.

371. Das Schiesspulver muss, je nach der Natur der Waffe, für welche man es anwenden will, verschiedene Bedingungen erfüllen. Entzündet es sich zu rasch durch die ganze Masse hindurch, so wirkt es zu heftig auf die Wand des Gewehres, so dass dasselbe häufig zerspringt. Geht dagegen die Entzündung zu langsam vor sich, so hat die Kugel schon den Lauf verlassen, bevor sämmtliches Pulver verbrannt ist, so dass ein Theil desselben wirkungslos verbrennt. Auf die Geschwindigkeit der Verbrennung hat ausser dem Mischungsverhältniss auch die mehr oder weniger vollständig stattgefundene Verkohlung des Holzes, sowie die Grösse der Pulverkörner Einfluss.

372. Zur Pulverfabrikation verwendet man den reinen Salpeter, in kleinen Krystallen, dessen Darstellung wir (369.) beschrieben haben. Man nimmt ferner Stangenschwefel, den man in den Pulverfabriken zu dem feinsten Pulver mahlt, die Kohle wird durch Verkohlen leichter Holzarten, z. B. Faulbaumholz, in Stücken von 15—20 Millimeter Durchmesser dargestellt. Man verfährt dabei mit grosser Sorgfalt und erhitzt das Holz nicht so stark, wie bei der Darstellung der gewöhnlichen Holzkohle; bei dem Jagdpulver wird das Verkohlen noch nicht so weit fortgesetzt, wie bei dem Militairpulver; man hört auf zu erhitzen, sobald es braun geworden ist, während letzteres zu schwarzer Kohle gebracht wird.

Schwefelsaures Kali.

373. Schwefelsäure und Kali bilden zwei krystallinische Salze mit einander. Sättigt man eine Lösung von Kali, oder von kohlensaurem Kali, mit Schwefelsäure und verdampft sie, so scheiden sich rhombische Krystalle von wasserfreiem schwefelsaurem Kali, $KO . SO_3$, aus. Dieselben unterscheiden sich von den meisten löslichen Salzen durch ihre grosse Härte; beim Erhitzen decrepitiren sie und schmelzen in der Rothglühhitze ohne Zersetzung.

100 Thle. Wasser	lösen	bei	0°	8,5 Thle.	schwefelsaures Kali
100 »	»	»	100°	25,3 »	» »

Das schwefelsaure Kali ist in Alkohol unlöslich.

Löst man dieses schwefelsaure Kali in überschüssiger Schwefelsäure auf und verdampft, so krystallisirt ein anderes Salz in monoklinometrischen Formen, das zweifach-schwefelsaure Kali, $KO . SO_3 + HO . SO_3$. Beim Erhitzen auf 200° schmilzt

dieses, ohne sich zu zersetzen oder Wasser zu verlieren; in stärkerer Hitze entweicht Schwefelsäurehydrat und im Rückstand bleibt neutrales schwefelsaures Kali. Auch concentrirter Alkohol entzieht diesem Salze Schwefelsäure und Wasser, und hinterlässt schwefelsaures Kali.

Chlorsaures Kali.

374. Das chlorsaure Kali ist ein in Gestalt dünner Blättchen des monoklinometrischen Systems krystallisirendes wasserfreies Salz. Bei langsamem Abkühlen kann man indessen auch grössere Krystalle erhalten. Es ist in der Wärme viel leichter löslich als in der Kälte.

100 Thle. Wasser	von	0°	lösen	3,83 Thle.	chlorsaures	Kali
100 »	»	» 100°	»	60,24 »	»	»

Das chlorsaure Kali wird von Alkohol nicht in merklicher Menge aufgenommen.

Beim Erhitzen auf etwa 400° schmilzt es; in höherer Temperatur entwickelt es Sauerstoff und verwandelt sich zuletzt in Chlorkalium. Auf einer glühenden Kohle verursacht es ein lebhaftes Sprühen. Das chlorsaure Kali gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln und bildet mit den meisten verbrennlichen Stoffen explodirbare Gemenge, welche häufig beim blossen Stoss verpuffen. Legt man ein inniges Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefel auf einen Amboss und schlägt mit dem Hammer darauf, so entsteht ein heftiger Knall. Man muss diese Mischung vorsichtig und nur in kleiner Menge bereiten, weil sonst schlimme Zufälle stattfinden könnten.

Die Mischungen, in welchen man statt des Salpeters chlorsaures Kali anwendet, explodiren mit weit grösserer Lebhaftigkeit. Man hat den Versuch gemacht, mit chlorsaurem Kali ein kräftigeres Kanonenpulver darzustellen, aber das Geschütz zersprang dabei viel leichter. Ausserdem bot die Bereitung und die Aufbewahrung grössere Schwierigkeiten dar, so dass man genöthigt war, es aufzugeben.

Man hat auch ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefel oder Schwefelantimon bei der Fabrikation der Zündhütchen für Percussionsgewehre angewendet; doch gebraucht man jetzt gewönlich Knallquecksilber dazu.

Giesst man einen Tropfen Schwefelsäure auf ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefel, so entzündet sich letzterer. Man hat diese Eigenschaft zur Bereitung von Zündhölzern an-

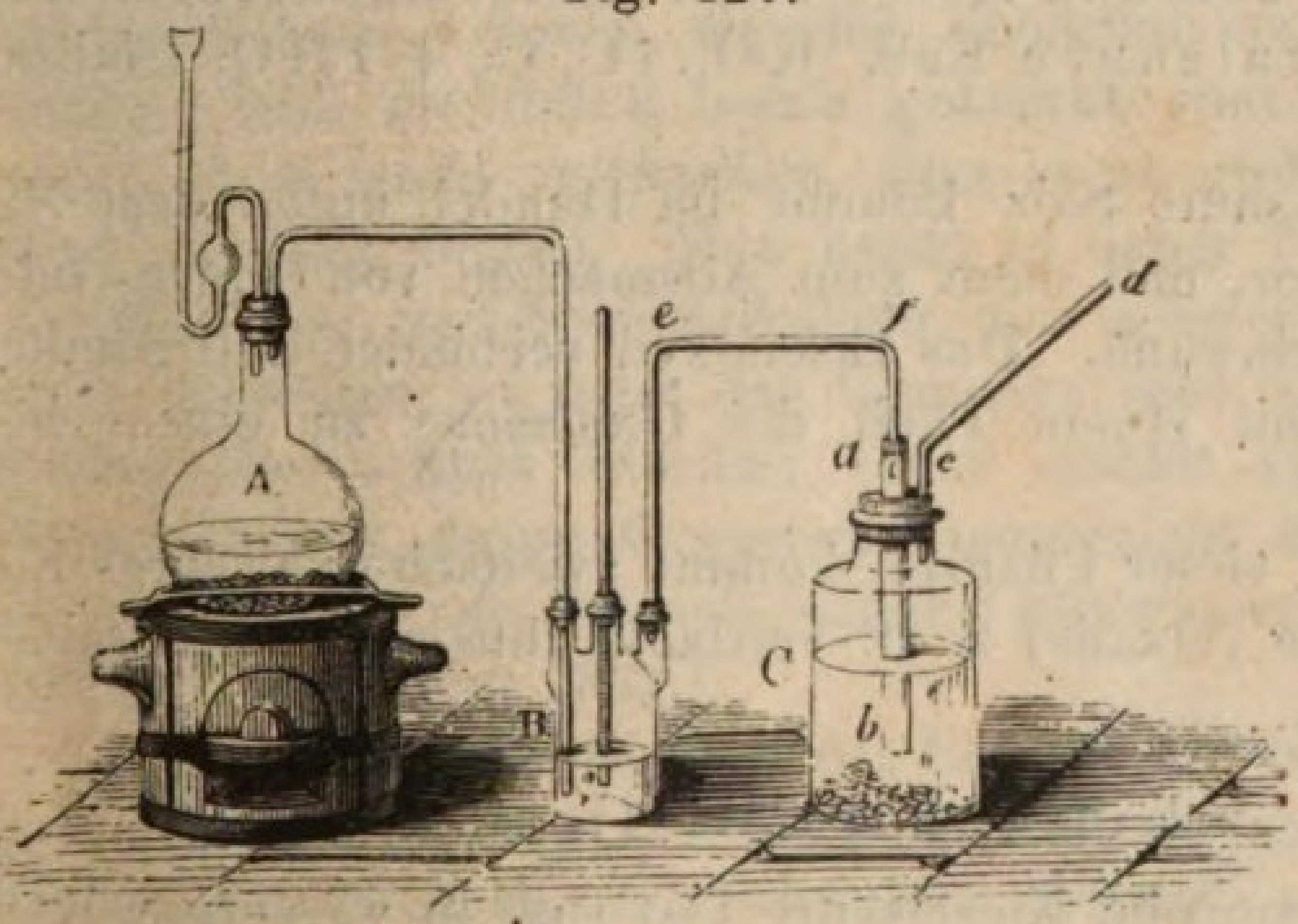
gewendet, welche früher sehr verbreitet waren, in neuerer Zeit aber fast vollständig durch die Phosphorfeuerzeuge, deren Fabrikation wir (77.) erwähnt haben, verdrängt worden sind.

375. Man stellt das chlorsaure Kali durch Einleiten von Chlor in heisse concentrirte Kalilauge dar; es zersetzen sich hierbei 6 Aeq. Chlor mit 6 Aeq. Kali:

$$6\,KO + 6\,Cl = 5\,KCl + KO\,.\,ClO_5.$$

Da das chlorsaure Kali in der Kälte viel weniger leicht löslich ist, als das Chlorkalium, so scheidet es sich beim Erkalten der Flüssigkeit ab, während das Chlorkalium gelöst bleibt. Will man eine ziemlich ansehnliche Menge von chlorsaurem Kali darstellen, so muss man den Apparat auf eine besondere Weise construiren. Da das Gasleitungsrohr, durch welches das Chlor in die Flüssigkeit eintritt, sich leicht durch abgeschiedene Krystalle von chlorsaurem Kali verstopfen kann, so wählt man eines mit grossem Durchmesser oder erweitert es am Ende. Besser noch ist es, den Apparat in der Weise herzurichten, wie Fig. 120 zeigt. Man entwickelt das Chlor in dem Kolben *A*, wäscht das Gas in der Flasche *B* mit Wasser und leitet es endlich in die mit concentrirter Kalilauge gefüllte Flasche *C*. Diese ist mit einem Kork verschlossen, durch welchen zwei Röhren gehen, eine engere *cd*, zur Ableitung des überschüssigen Gases bestimmt, und eine weite, gerade Röhre *ab*, welche an beiden Enden offen ist und bis nahe an den Boden der Flasche reicht. Die Röhre *ef* der Waschflasche ist mittelst eines Korkes mit der Röhre *ab* in Verbindung gesetzt. Sollte sich die Oeffnung *b* der weiten Röhre durch angesetztes chlorsaures Kali verstopfen, so braucht man nur den Kork bei *a* wegzunehmen und kann darauf die Krystalle durch Einführen eines Glasstabes leicht entfernen.

Fig. 120.



Wir haben schon (174.) die Darstellung und Eigenschaften des überchlorsauren Kalis, $KO . ClO_7$, beschrieben.

Unterchlorigsaures Kali.

377. Leitet man Chlorgas durch eine verdünnte und kalte Lösung von kohlensaurem Kali, so enthält die Flüssigkeit gleichzeitig Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali gelöst:

$$2KO + 2Cl = KCl + KO . ClO.$$

Diese Flüssigkeit zerstört rasch die Pflanzenfarben und kann daher zum Bleichen angewendet werden. Im Grossen zieht man jedoch den unterchlorigsauren Kalk vor, welcher wohlfeiler darzustellen ist. Man nennt diese entfärbende Flüssigkeit im Handel Eau de Javelle, weil sie zu Javelle in der Nähe von Paris zuerst dargestellt wurde.

Oxalsaures Kali.

377. Die Oxalsäure bildet mit Kali drei Verbindungen: das neutrale oxalsaure Kali, $KO . C_2O_3 + HO$, krystallisirt in Formen des monoklinometrischen Krystallsystems; das zweifach-oxalsaure Kali, $2(KO . 2C_2O_3) + 3HO$, krystallisirt rhombisch, das vierfach-oxalsaure Kali, $KO . 4C_2O_3 + 7HO$, triklinometrisch.

Das zweifach-saure Salz kommt im Handel unter dem Namen Kleesalz vor, und dient zum Ausmachen von Dinten- oder Rostflecken auf Leinwand. Das Eisenoxyd verbindet sich nämlich in diesem Falle mit einem Theil der Oxalsäure zu einem löslichen Doppelsalz.

In dem Safte vieler Pflanzen kommt zweifach-oxalsaures Kali vor; der Sauerklee (Oxalis) z. B. verdankt ihm zum Theil seinen sauren Geschmack.

Kieselsaures Kali.

377b. Die amorphe Kieselsäure löst sich in wässeriger Kalilauge in grosser Menge auf. Die krystallisirte Kieselsäure, z. B. Quarz, verbindet sich mit Kali erst beim Erhitzen. Schmilzt man 1 Thl. kohlensaures Kali mit $1\frac{1}{2}$ Thle. Quarzpulver glühend in einem Platintiegel bis die Masse ruhig fliesst und keine Kohlensäure mehr entweicht, so erhält man beim Erkalten ein farbloses Glas, welches beim Kochen mit Wasser sich auflöst. Streicht man die syrupdicke Lösung auf Holz oder Papier, so erhält dieses einen glasigen Ueberzug und wird dadurch weniger leicht feuerfangend (Wasserglas).

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

378. Man kennt viele Verbindungen des Kaliums mit dem Schwefel; gewöhnlich nimmt man deren fünf an, nämlich:

Einfach-Schwefelkalium, KS, entsprechend dem Kali;

Zweifach-Schwefelkalium, KS_2;

Dreifach-Schwefelkalium, KS_3, entsprechend dem Kaliumhyperoxyd;

Vierfach-Schwefelkalium, KS_4;

Fünffach-Schwefelkalium, KS_5.

Man stellt das Einfach-Schwefelkalium durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali und Kohle dar:

$$KO . SO_3 + 4C = KS + 4CO.$$

Das Schwefelkalium schmilzt hierbei zu einer rothen Masse. Erhitzt man ein inniges Gemenge von 2 Thln. schwefelsaurem Kali und 1 Thl. Kienruss, so erhält man ein fein zertheiltes Schwefelkalium, dessen einzelne Theilchen sich nicht vereinigen können, weil sie durch Kohle getrennt sind. Dieses Schwefelmetall ist so leicht entzündlich, dass es zu glühen anfängt, sobald es an die Luft kommt. Man nennt es daher Pyrophor.

Will man das Schwefelkalium aus schwefelsaurem Kali und Kohle darstellen, so muss das Gemenge sehr heftig, fast bis zum Weissglühen erhitzt werden; sonst enthält es etwas Mehrfach-Schwefelkalium, dessen Gegenwart man leicht dadurch nachweisen kann, dass es, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zersetzt, Schwefel abscheidet (353.).

Am besten bereitet man das Einfach-Schwefelkalium dadurch, dass man eine Lösung von Kalihydrat in zwei gleiche Theile theilt, den einen vollständig mit Schwefelwasserstoff sättigt und hierauf die zweite Hälfte zusetzt. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Kalilauge verwandelt sich in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, und dieses Salz giebt mit der gleichen Menge von Kali Einfach-Schwefelkalium und Wasser:

$$KS . HS + KO = 2KS + HO.$$

Beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt das Einfach-Schwefelkalium als farblose krystallinische Masse.

Die übrigen Verbindungen des Schwefels mit Kalium stellt man aus dem Einfach-Schwefelkalium leicht dar, indem man 1 Aeq. desselben mit 1, 2, 3, 4 Aeq. Schwefel erhitzt. Am leichtesten

gewinnt man das Fünffach-Schwefelkalium, weil man das Einfach-Schwefelkalium nur mit überschüssigem Schwefel zu erhitzen, und die Temperatur dabei nur hoch genug zu steigern braucht, dass aller nicht in Verbindung tretende Schwefel verdampfe. Es ist indessen rathsam, nicht bis zum Rothglühen zu erhitzen, damit nicht ein Theil des Fünffach-Schwefelkaliums Schwefel verliere und sich in Dreifach-Schwefelkalium verwandle.

Das Fünffach-Schwefelkalium entsteht noch unter sehr vielen anderen Umständen. Beim Erhitzen eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Schwefel fängt schon bei dem Schmelzpunkt des Schwefels eine Einwirkung an, und es entweicht Kohlensäure. Ist Schwefel genug vorhanden und erhitzt man nicht über 250°, so entsteht Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefeligsaures Kali, welche mit dem überschüssigen Schwefel vermengt bleiben:

$$3KO + 12S = 2KS_5 + KO.S_2O_2.$$

Erhitzt man aber bis zum Rothglühen, so wird das unterschwefeligsaure Salz zersetzt, der überschüssige Schwefel verdampft, und man erhält schwefelsaures Kali neben Fünffach-Schwefelkalium:

$$12(KO.S_2O_2) = 9(KO.SO_3) + 3KS_5.$$

Durch Behandlung mit Alkohol kann man das Schwefelkalium von dem schwefelsauren Kali trennen, indem nur ersteres sich darin löst.

Setzt man zu dem Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel noch Kohle, so entsteht in der Rothglühhitze nur Fünffach-Schwefelkalium.

Dieselbe Verbindung kann man auch auf nassem Wege durch Kochen einer Lösung von Kalihydrat mit überschüssigem Schwefel darstellen. Es löst sich hierbei viel Schwefel zu einer tief gelben Flüssigkeit auf, welche Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefeligsaures Kali gelöst enthält.

Das Fünffach-Schwefelkalium, auf welche Art man es auch dargestellt haben mag, führt den Namen Schwefelleber; es wird in der Medicin verwendet.

Schwefelsalze des Einfach-Schwefelkaliums.

379. Das Einfach-Schwefelkalium verbindet sich mit vielen elektronegativen Schwefelmetallen zu wahren Salzen, aber man kennt bis jetzt nur wenige derselben genauer. Die wichtigsten sind das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und das Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium (Kalium-Sulfocarbonat).

Man stellt das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Kalihydrat dar, und fährt damit fort, so lange dasselbe noch aufgenommen wird; aus der concentrirten Flüssigkeit scheiden sich farblose Krystalle aus, deren Formel $KS . HS$ ist. Diese Verbindung entspricht daher genau dem Kalihydrat, $KO . HO$, wenn man in letzterer Verbindung den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sich denkt.

Das Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium erhält man durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium. Das Salz scheidet sich hierbei als orangefarbener Absatz aus, und kann durch Auflösen in Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden. Die Formel desselben ist: $KS . CS_2$.

Haloïdsalze des Kaliums.

Chlorkalium.

380. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Kaliums mit Chlor, welche man durch Sättigung einer Lösung von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure erhält. Beim Abdampfen scheiden sich würfelförmige Krystalle von wasserfreiem Chlorkalium, KCl, aus. Das specif. Gewicht desselben ist etwa 1,84. Es schmilzt in der Rothglühhitze, ohne sich zu zersetzen, und verdampft in höherer Temperatur.

In Frankreich stellt man das Chlorkalium aus der Varec-Soda dar; mit letzterem Namen bezeichnet man die beim Verbrennen von Seepflanzen zurückbleibende Asche. Man sammelt

an der Meeresküste zur Zeit der Ebbe den Seetang, sowie auch die an dem Meeresufer wachsenden Strandpflanzen, trocknet sie an der Luft und verbrennt sie in Gruben, wobei die Varec-Soda in halb geschmolzenem Zustande hinterbleibt. Man laugt dieselbe darauf mit heissem Wasser aus, und trennt die verschiedenen in ihr enthaltenen Salze durch auf einander folgende Krystallisationen. Die Varec-Soda enthält bis 30 Proc. Chlorkalium.

In Deutschland stellt man das Chlorkalium häufig aus dem sogenannten Seifensiederfluss dar. Die Seife wird nämlich gewöhnlich durch Kochen von Fetten mit Kali bereitet, und hierauf durch Zusatz von Chlornatrium abgeschieden. Es setzt sich hierbei das Kalisalz der Seife mit dem Chlornatrium in eine Natronseife und Chlorkalium um, welches letztere in dem Wasser gelöst bleibt und durch Abdampfen, gemengt mit anderen Stoffen, erhalten wird.

Das Chlorkalium wird in den Gewerben häufig angewendet; so dient es zur Darstellung des Kali-Alauns und zur Umwandlung des salpetersauren Kalks in Salpeter.

Das Chlorkalium bewirkt bei seiner Auflösung in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung, weit stärker als das Chlornatrium (300.). Man wendet dieses Verhalten an, um in einer Mischung von Chlorkalium und Chlornatrium das Verhältniss der beiden mit einander vermengten Salze zu ermitteln.

Jodkalium.

381. Löst man Jod in einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat auf, bis die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe annimmt, so scheidet sich jodsaures Kali aus, und die Lösung enthält neben Jodkalium etwas jodsaures Kali. Will man nur Jodkalium darstellen, so dampft man die Flüssigkeit ein und glüht den Rückstand in einem Platintiegel. Das jodsaure Kali zersetzt sich hierbei, und es bleibt nur Jodkalium im Rückstand, das man in Wasser löst und krystallisiren lässt. Das Jodkalium, KJ, krystallisirt wasserfrei in Würfeln. Gewöhnlich stellt man das Jodkalium auf folgende Weise dar. Man bringt Jod mit Eisenfeile und Wasser zusammen, wobei eine lösliche Verbindung von Jod mit Eisen sich bildet. Die Flüssigkeit wird filtrirt und das Jodeisen durch Zusatz von kohlensaurem Kali in Jodkalium verwandelt, das von dem niederfallenden kohlensauren Eisenoxydul durch Filtration getrennt und durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird.

Die Mutterlaugen der Varec-Soda oder des Kelp, aus welchen das Chlorkalium und schwefelsaure Kali auskrystallisirt sind, scheiden beim weiteren Einengen eine beträchtliche Menge von Jodkalium ab.

Cyankalium.

382. Am einfachsten stellt man das Cyankalium, KCy, durch Glühen des, unter dem Namen Blutlaugensalz, im Handel vorkommenden Doppelsalzes von Cyankalium und Cyaneisen dar. Das Cyaneisen wird hierbei allein zersetzt, und es hinterbleibt ein Gemenge von Cyankalium mit einer unlöslichen Verbindung von Eisen und Kohle. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Wasser löst sich das Cyankalium auf, und kann durch Abdampfen in würfelförmigen Krystallen erhalten werden. Wir werden später bei den Verbindungen des Eisens das Verfahren kennen lernen, nach welchem man das zur Darstellung des Blutlaugensalzes verwendete unreine Cyankalium gewinnt.

Auch kann man durch Zusatz von Cyanwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat das Cyankalium niederschlagen, da es in kaltem Alkohol wenig löslich ist. In feuchtem Zustande zersetzt es sich allmälig, besonders in der Wärme, sowie auch die Kohlensäure daraus Blausäure entwickelt. Es ist giftig wie Blausäure.

Kennzeichen der Kalisalze.

383. Die Salze der Alkalien unterscheiden sich von den Salzen aller anderen Metalloxyde dadurch, dass ihre Lösungen mit kohlensauren Alkalien keinen Niederschlag geben.

Die Kalisalze erkennt man ferner an folgenden Eigenschaften:

1. An den physikalischen Eigenschaften ihrer Salze, namentlich daran, dass das schwefelsaure Kali wasserfrei, leicht krystallisirbar und von bedeutender Härte ist.

2. Durch die Eigenschaft, mit schwefelsaurer Alaunerde ein Doppelsalz, den Alaun, zu bilden, das leicht in regulären Octaëdern krystallisirt. Giesst man in die concentrirte Lösung eines Kalisalzes eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Alaunerde, und schüttelt die Flüssigkeit, so schlägt sich ein krystalli-

nischer Absatz nieder, welcher, wie man mit der Loupe sehen kann, aus regelmässigen Octaëdern besteht.

3. An der Eigenschaft, mit Ueberchlorsäure krystallinische Körner von überchlorsaurem Kali abzuscheiden.

4. Durch die Eigenschaft, mit Weinsäure einen krystallinischen Absatz von zweifach-weinsaurem Kali zu geben, welcher in Wasser schwer löslich ist.

5. An der Eigenschaft, mit Zweifach-Chlorplatin einen gelben Niederschlag, ein Doppelsalz von Chlorkalium mit Chlorplatin, zu geben. Dieser Niederschlag entsteht immer, wenn die Kalilösung nicht zu sehr verdünnt ist, scheidet sich aber noch vollständiger ab, wenn die Flüssigkeit mit einer gewissen Menge von Alkohol versetzt wird. Das Doppelsalz, Chlorplatin-Kalium, wird in der Rothglühhitze zersetzt; indem das Chlorplatin in Platin und Chlor zerlegt wird, bleibt das Chlorkalium unverändert. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so löst sich nur das Chlorkalium auf.

6. Die Kalisalze geben ferner mit einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure einen durchsichtigen, gallertartigen Niederschlag von Kieselfluorkalium, der anfangs in der Flüssigkeit nur schwer zu sehen ist, sich aber nach einiger Zeit, in der Ruhe, in Gestalt einer farblosen, fast durchsichtigen Gallerte zu Boden setzt.

Die Kalisalze färben die Weingeistflamme violett.

Natrium.

Aequivalent: Na = 23.

384. Das Natrium kommt mit Kieselsäure verbunden als ein wesentlicher Bestandtheil vieler krystallinischer Gesteine vor. In Verbindung mit Chlor findet es sich fast in jedem Wasser, namentlich in bedeutender Menge in dem Meerwasser, und bildet ausserdem, in fester Gestalt, an vielen Orten der Erde ausgedehnte Lager. Die an dem Meeresufer wachsenden Pflanzen enthalten eine gewisse Menge von Natronsalzen, welche beim Verbrennen in der Asche derselben zurückbleiben.

In seinen physikalischen Eigenschaften gleicht das Natrium

dem Kalium sehr; in niederer Temperatur ist es brüchig und zeigt alsdann einen krystallinischen Bruch; bei 15—20° ist es so weich, dass man es mit dem Messer leicht schneiden kann. Gegen 60° lässt es sich wie Wachs kneten und bei 90° schmilzt es. Lässt man es hierauf erkalten, bricht die äussere erstarrte Rinde durch und giesst den inneren noch flüssigen Theil aus, so erhält man es in treppenförmig angehäuften Würfeln krystallisirt. Es verwandelt sich in der Rothglühhitze in Dampf und lässt sich destilliren.

Auf dem frischen Schnitt zeigt das Natrium einen bedeutenden Glanz, der dem des Silbers gleicht, aber an der Luft nicht anhält, weil das Metall sich rasch mit dem Sauerstoff verbindet. Das Natrium ist schwerer als das Kalium, sein specif. Gewicht beträgt etwa 0,97 bei gewöhnlicher Temperatur. Es muss, wie das Kalium, unter Steinöl aufbewahrt werden.

Das Natrium zersetzt das Wasser selbst bei der niedrigsten Temperatur. Wirft man ein Stück Natrium auf Wasser, so schmilzt es, durch die in Folge der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Metalle freiwerdende Wärme zu einer glänzenden Kugel, die auf der Oberfläche des Wassers umher tanzt, ohne dass, wie bei dem Kalium, der entwickelte Wasserstoff mit Flamme verbrennt. Man kann indessen leicht die Entzündung des Wasserstoffs bewirken, wenn man die Bewegung des Natriums auf der Flüssigkeit verhindert, durch welche nämlich eine so bedeutende Abkühlung entsteht, dass der Wasserstoff sich nicht entzünden kann. Man legt zu diesem Zwecke das Natrium auf ein Stück feuchtes Fliesspapier in das Wasser. Auch wenn man ein Stück Natrium auf eine Gummilösung oder Stärkekleister legt, oxydirt es sich mit Flamme. In dem Wasser löst sich das entstandene Natriumoxyd oder Natron auf, und ertheilt demselben eine stark alkalische Reaction.

385. Man stellt das Natrium nach demselben Verfahren dar, welches wir bei dem Kalium (356.) beschrieben haben.

Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff.

386. Das Natrium vereinigt sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen; das erste Oxyd, NaO, **Natron** genannt, ent-

spricht dem Kali und wird auf dieselbe Weise wie dieses dargestellt. Ausserdem kennt man ein Hyperoxyd (NaO_2), welches zwar wie das Kaliumhyperoxyd bereitet wird, aber eine andere Zusammensetzung als dieses besitzt.

Natronsalze.

387. Nur das erste Oxyd des Natriums, das Natron, vereinigt sich mit den Säuren, und liefert dabei eine grosse Anzahl wichtiger Verbindungen.

Natronhydrat.

388. Wenn sich Natrium in Berührung mit Wasser oxydirt, bildet sich immer Natronhydrat. In dem Laboratorium bereitet man es durch Zersetzung des kohlensauren Natrons mit Kalk auf dieselbe Weise wie das Kalihydrat (358.), und unter Anwendung derselben Vorsichtsmaassregeln.

Das Natronhydrat gleicht in seinem Aussehen ganz dem Kalihydrat und enthält wie dieses 1 Aeq. Wasser, welches bei keiner Temperatur sich austreiben lässt; in sehr starker Hitze destillirt das Natronhydrat unzersetzt über. Das Aetznatron dient zu denselben Zwecken wie das Kalihydrat, und da es wohlfeiler als dieses und leichter in reinem Zustande darzustellen ist, weil im Handel sehr reines kohlensaures Natron vorkommt, so wird es gewöhnlich dem Kali vorgezogen. Das feste Natronhydrat zerfliesst an feuchter Luft und bildet eine dicke Flüssigkeit, in welcher sich bei längerem Stehen Krystalle von kohlensaurem Natron bilden, die an den Wänden des Gefässes in die Höhe kriechen. Da das kohlensaure Kali selbst zerfliesslich ist, so zeigt es diese Erscheinung nicht.

Schwefelsaures Natron.

389. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Natron in mehreren Verhältnissen; zwei dieser Verbindungen, das neutrale schwefelsaure Natron und das zweifach-schwefelsaure Natron, sind besonders wichtig.

Das schwefelsaure Natron, auch Glaubersalz genannt, findet sich im Handel in grossen, durchsichtigen monoklinometrischen

Krystallen, welche mehr als zur Hälfte aus Wasser bestehen; ihre Formel ist $NaO . SO_3 + 10 HO$. Schon bei wenig erhöhter Temperatur schmilzt dieses Salz in seinem Krystallwasser, und wenn man fortfährt zu erhitzen, so verdampft ein Theil des Wassers und es scheidet sich wasserfreies, schwefelsaures Natron in Krystallen aus. Dieselben Krystalle bilden sich stets, wenn man schwefelsaures Natron in Temperaturen über 33° krystallisiren lässt, und nur unterhalb 20° krystallisirt das Salz mit 10 Aeq. Wasser. Dieses Salz verwittert an der Luft und zerfällt in ein weisses Pulver, indem es Wasser verliert. Krystallisirt das schwefelsaure Natron zwischen 20 — 30°, so nimmt es weniger Wasser auf, und die hierbei erhaltenen Krystalle verwittern nicht an der Luft.

Auch die Krystalle des wasserfreien schwefelsauren Natrons zerfallen an der Luft zu Pulver, aber aus der entgegengesetzten Ursache, welche das Verwittern des wasserhaltigen schwefelsauren Natrons bewirkt; sie nehmen dabei Wasser aus der Luft auf und bilden das zweite Hydrat, wobei eine Aenderung in ihrer Gestalt erfolgt.

Die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons in Wasser zeigt eine sehr auffallende Unregelmässigkeit, welche wir schon (297.) erwähnt haben. Unter 0° ist die Löslichkeit nur gering; 100 Thle. Wasser lösen bei 0° nur 5 Thle. des Salzes auf; aber mit steigender Temperatur wächst die Löslichkeit sehr bedeutend, bis sie bei 33° ein Maximum erreicht; 100 Thle. Wasser lösen hierbei 327 Thle. schwefelsaures Natron mit 10 Aeq. Wasser auf.

Von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit fortwährend, aber langsam ab. Eine andere Eigenthümlichkeit bei der Krystallisation dieses Salzes haben wir schon (294.) erwähnt.

Das schwefelsaure Natron kommt in mehreren Salzsoolen vor, sowie man auch eine geringe Menge davon in dem Meerwasser annehmen kann, insofern Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia unter Umständen schwefelsaures Natron und Chlormagnesium geben können (316.). Man kann es daraus leicht gewinnen, wenn man das Kochsalz durch Abdampfen zuerst grösstentheils entfernt und die Mutterlauge stark erkältet, wobei in Folge der bedeutend verminderten Löslichkeit des schwefelsauren Natrons dieses auskrystallisirt. In der Winterkälte stellt man an einigen Orten nicht unbedeutende Mengen von Glaubersalz auf diese Weise dar.

Die grösste Menge des schwefelsauren Natrons wird in-

dessen durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure dargestellt.

390. Man kann das schwefelsaure Natron in der Rothglühhitze schmelzen, ohne dass es sich zersetzt. Setzt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Natron noch eben so viel Schwefelsäure als es schon enthält, und verdampft die saure Flüssigkeit, so scheiden sich Krystalle von zweifach-schwefelsaurem Natron, $NaO . 2SO_3 + 3HO$, aus, welche in der Wärme alles Wasser und die Hälfte ihres Säuregehalts abgeben.

Verbindungen der Kohlensäure mit Natron.

391. Das neutrale kohlensaure Natron ist ein für viele Gewerbe höchst wichtiges Salz, welches man auf verschiedene Weise darstellen kann. An einigen Orten der Erde, z. B. in Ungarn (Debreczin), Armenien findet sich kohlensaures Natron im Wasser kleiner Seen, und beim Verdunsten in der Sommerwärme setzen sich daraus Salzkrusten ab, die viel kohlensaures Natron neben schwefelsaurem Natron und Kochsalz enthalten. Früher gewann man es in Europa hauptsächlich aus der Asche der am Meeresstrand wachsenden Pflanzen, welche bekanntlich, statt der in den Binnenpflanzen vorhandenen Kalisalze, grossentheils Natronsalze enthalten. Hinsichtlich des Gehalts an Natron sind die einzelnen, in der Nähe des Meeres wachsenden Pflanzen sehr verschieden; am meisten geben *Salsola soda* und *Salicornia europaea*. Die Varec-Soda ist weniger reich an kohlensaurem, als an schwefelsaurem Natron und an Chlornatrium.

Früher lieferte Spanien besonders viel kohlensaures Natron, welches unter dem Namen Barilla oder Soda von Alicante oder Malaga im Handel vorkam. Auch an dem Ufer des Mittelmeeres wurde in Frankreich, unter dem Namen Soda von Narbonne, die Asche der Strandpflanzen gesammelt. Während der Continentalsperre hatte der Preis dieser Sodasorten eine ausserordentliche Höhe erreicht, und die Chemiker bemühten sich, unterstützt namentlich durch die französische Regierung, ausserordentlich, aus anderen natronhaltigen Stoffen kohlensaures Natron darzustellen, und es gelang bald, ein Verfahren zu ermitteln, mittelst dessen man kohlensaures Natron in beliebiger Menge zu wohlfeilem Preise darstellen konnte. Man nennt dasselbe, nach dem Namen des Entdeckers, Verfahren von Leblanc.

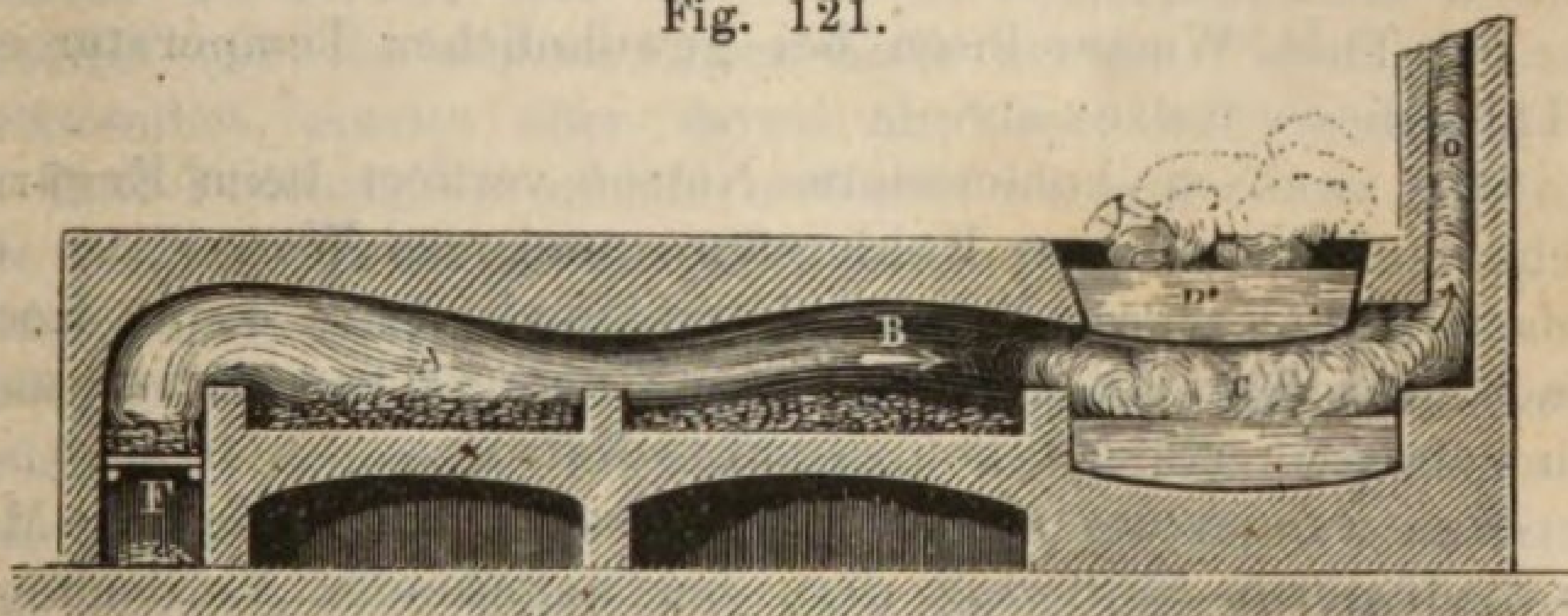
Man verwandelt nach demselben das Chlornatrium zuerst durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron,

und zersetzt dieses in der Hitze mit einem Gemenge von kohlensaurem Kalk und Kohle, in kohlensaures Natron und eine Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk, $3\,CaS\,.\,CaO$, welche letztere in Wasser vollkommen unlöslich ist, so dass es leicht gelingt, das kohlensaure Natron durch Auslaugen mit Wasser zu trennen. Die Zersetzung wird daher durch folgende Gleichung dargestellt:

$$3\,(NaO\,.\,SO_3) + 4\,(CaO\,.\,CO_2) + 13\,C = 3\,(NaO\,.\,CO_2) + 3\,CaS\,.\,CaO + 14\,CO.$$

Bei der fabrikmässigen Bereitung der Soda giebt man häufig dem Sodaofen folgende Form. Das Brennmaterial wird auf den Rost *F* (Fig. 121) des Flammofens gebracht, wobei die Flamme

Fig. 121.



zuerst den Raum *A*, hierauf den Raum *B* erhitzt, und endlich durch *C* in den Schornstein *O* geht. In *B* wird das Gemenge von schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Kohle vorgewärmt, und später nach *A* gebracht, woselbst die chemische Zersetzung sich vollendet. Man benutzt gleichzeitig einen Theil der sonst nutzlos entweichenden Wärme, um im dem Kessel *D* die Sodalauge einzuengen, worauf sie in dem unteren Raum *C* eine weitere Concentration erleidet.

392. Das kohlensaure Natron krystallisirt in der Kälte in grossen, farblosen, monoklinometrischen Krystallen, welche 62,9 Proc. Wasser enthalten. Ihre Formel ist $NaO\,.\,CO_2 + 10\,HO$. Sie zerfallen an der Luft schnell. In Wasser sind sie leicht löslich; bei 36° findet ein Maximum der Löslichkeit statt.

100 Thle. Wasser lösen von dem krystallisirten Salz:

bei 14° 60,4 Thle.; bei 36° 833 Thle. und bei 104° 445 Thle. Das Salz zeigt auch in hohem Grade die Eigenschaft übersättigte Lösungen zu bilden.

Wenn das kohlensaure Natron aus warmer Lösung krystal-

lisirt, so nimmt es weniger Wasser auf; aus einer concentrirten Lösung scheiden sich beim Abdampfen in der Wärme kleine körnige Krystalle aus, welche etwa 18 Proc. Wasser enthalten. Beim Erhitzen verliert das kohlensaure Natron sein Wasser leicht, und schmilzt in der Rothglühhitze zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden, leicht beweglichen Flüssigkeit.

Zweifach-kohlensaures Natron.

393. Man stellt das zweifach-kohlensaure Natron am besten dadurch dar, dass man über theilweise entwässertes einfach-kohlensaures Natron einen Strom von Kohlensäuregas leitet. Das kohlensaure Natron verwandelt sich hierbei, unter beträchtlicher Erwärmung, in zweifach-kohlensaures Natron von der Formel:

$$NaO . 2CO_2 + HO \text{ oder } NaO . CO_2 + HO . CO_2.$$

100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 8 Thle. dieses Salzes auf.

Das zweifach-kohlensaure Natron verliert beim Erwärmen leicht die Hälfte seiner Kohlensäure und das Wasser, so dass einfach-kohlensaures Natron hinterbleibt. Auch beim Kochen seiner wässerigen Lösung verliert es Kohlensäure und verwandelt sich zuletzt in einfach-kohlensaures Natron.

Man wendet das zweifach-kohlensaure Natron in der Medicin häufig zur Sättigung der, bei ungesunder Verdauung in grosser Menge auftretenden Säure an. Es wird daher im Grossen dargestellt, wobei man die aus gährenden Flüssigkeiten, z. B. Wein, oder auch die an manchen Orten aus dem Erdboden entweichende Kohlensäure benutzt.

Anderthalbfach-kohlensaures Natron.

394. In der Natur kommt an manchen Orten das anderthalbfach-kohlensaure Natron, $2NaO . 3CO_2 + 3HO$, in monoklinometrischen Krystallen vor, welche unter dem Namen Trona oder auch Urao bekannt sind. In einigen warmen Ländern, z. B. in Aegypten, Mexico, bilden sich während der Regenzeit an niedrig gelegenen Punkten kleine Seen, welche in der warmen Jahreszeit austrocknen und dabei krystallinische Massen hinterlassen, die man in den Handel bringt. Dieses Salz verwittert an der Luft nicht und zeigt häufig eine ansehnliche Härte.

Salpetersaures Natron.

395. Es giebt nur eine Verbindung von Salpetersäure mit Natron, das salpetersaure Natron, $NaO . NO_5$, welches man

durch Zersetzung des kohlensauren Natrons mit Salpetersäure darstellen kann. Das salpetersaure Natron krystallisirt in Rhomboëdern, welche von dem Würfel nicht sehr abweichen, und hat daher den Namen kubischer Salpeter erhalten. Dieses Salz kommt in Peru in sehr bedeutender Menge vor und bildet dort eine viele Quadratmeilen grosse Schicht, von verschiedener Dicke, welche nur mit einem Thonlager bedeckt ist. Man sammelt das Salz und sendet es roh nach Europa; es lässt sich leicht durch Auflösen in Wasser und Verdampfen der Lösung reinigen.

Man verwendet das salpetersaure Natron vortheilhaft statt des salpetersauren Kalis zur Darstellung der Salpetersäure; denn es ist nicht nur wohlfeiler als letzteres, sondern enthält auch in gleichem Gewichte mehr Salpetersäure, weil das Aequivalent des Natrons kleiner als das des Kalis ist. Man hat auch versucht, dasselbe statt des salpetersauren Kalis bei der Pulverfabrikation anzuwenden, musste aber davon abstehen, weil es leichter an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich weniger rasch entzündet. Aus diesem Salz stellt man jetzt durch doppelte Zersetzung mit kohlensaurem Kali salpetersaures Kali dar; man vermischt die beiden Salze in Lösung, dampft sie theilweise ein und lässt in niedriger Temperatur krystallisiren, wobei sich salpetersaures Kali abscheidet; die Mutterlauge enthält kohlensaures Natron. Man kann dieselbe Umsetzung auch durch Chlorkalium bewerkstelligen; dampft man hierbei die Flüssigkeit kochend ein, so scheidet sich das Chlornatrium ab, und beim Erkalten krystallisirt hierauf salpetersaures Kali.

Verbindungen der Phosphorsäure mit Natron.

396. Die Phosphorsäuren geben mit dem Natron viele sehr wichtige Salze. Man muss hierbei die Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure von denen der Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure unterscheiden.

Natronsalze der gewöhnlichen Phosphorsäure.

397. Setzt man zu der, durch Behandlung der Knochen mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk eine Auflösung von kohlensaurem Natron, so lange noch ein Aufbrausen entsteht oder ein Niederschlag sich bildet, filtrirt den abgeschiedenen neutralen phosphorsauren Kalk ab und engt die Flüssigkeit ein, so scheiden sich beim Erkalten schöne durchsichtige monoklinometrische Krystalle von phosphorsaurem Natron ab. Man kann dieses Salz auch leicht aus reiner

Phosphorsäure erhalten, wenn man dieselbe mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und zur Krystallisation eindampft. Man reinigt dieselben durch abermalige Krystallisation; ihre Formel ist $2\,NaO\,.\,PO_5 + 25\,HO$, welche aber $(2\,NaO\,.\,HO)\,PO_5 + 24\,HO$ geschrieben werden muss. Die Krystalle lösen sich in 4 Thln. kaltem Wasser und in 2 Thln. kochendem Wasser; ihre Lösung besitzt eine alkalische Reaction. Sie verwittern schnell an der Luft und verlieren beim Erhitzen leicht die 24 Aeq. Krystallwasser (60 Proc. Wasser). Das letzte Atom Wasser geht erst in der Glühhitze weg; dasselbe spielt in der Verbindung die Rolle einer Basis und kann durch andere Oxyde ersetzt werden. Versetzt man z. B. die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd nieder, welcher 3 Aeq. Silberoxyd auf 1 Aeq. Phosphorsäure enthält; die Lösung besitzt hierauf eine saure Reaction, weil 1 Aeq. Salpetersäure frei geworden ist. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2\,NaO\,.\,HO\,.\,PO_5 + 3\,(AgO\,.\,NO_5) = 3\,AgO\,.\,PO_5 \\ + 2\,(NaO\,.\,NO_5) + HO\,.\,NO_5.$$

Versetzt man die Lösung dieses phosphorsauren Natrons mit Natronhydrat und dampft sie ein, so krystallisirt ein dreibasisch phosphorsaures Natron in dünnen, luftbeständigen Säulen, welches nach der Formel $3\,NaO\,.\,PO_5 + 24\,HO$ zusammengesetzt ist. In diesem Salz ist statt des einen Aeq. basisches Wasser 1 Aeq. Natron enthalten.

Versetzt man die Lösung von phosphorsaurem Natron mit so viel Phosphorsäure, dass sie in Chlorbarium keine Fällung bewirkt, und dampft hierauf ein, so krystallisirt beim Erkalten ein sehr leicht lösliches, sauer reagirendes Salz in rhombischen Krystallen von der Formel $NaO\,.\,2\,HO\,.\,PO_5 + 2\,HO$, welches bei 100° die 2 Aeq. Krystallwasser verliert, die 2 Aeq. basisches Wasser aber erst in höherer Temperatur abgiebt.

Diese drei verschiedenen Salze unterscheiden sich also hauptsächlich durch die Menge fixer Basis, welche sie enthalten.

Pyrophosphorsaures Natron.

398. Erhitzt man das gewöhnliche phosphorsaure Natron, $2\,NaO\,.\,HO\,.\,PO_5 + 24\,HO$, bis es sein Krystallwasser abgegeben hat (bis 300°), und löst es hierauf wieder in Wasser auf, so erhält man das Salz in den ursprünglichen Krystallen unverändert wieder. Erhitzt man aber über 300°, bis es in der Roth-

glühhitze schmilzt, so geht auch das letzte Aequivalent Wasser weg, und beim Wiederauflösen in Wasser krystallisirt aus der Lösung ein von dem früheren ganz verschiedenes Salz, von der Formel $2\,NaO \,.\, PO_5 + 10\,HO$. Dieses Salz führt den Namen pyrophosphorsaures Natron; es löst sich weniger leicht in Wasser als das gewöhnliche phosphorsaure Natron; die Lösung reagirt alkalisch und giebt mit einer neutral reagirenden Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, von pyrophosphorsaurem Silberoxyd, $2\,AgO \,.\, PO_5$, wobei die Flüssigkeit eine neutrale Reaction annimmt.

Metaphosphorsaures Natron.

399. Erhitzt man das saure phosphorsaure Natron $(NaO \,.\, 2\,HO)\,PO_5 + 2\,HO$, so verliert es zuerst 2 Aeq. Krystallwasser, dann in höherer Temperatur auch die 2 Aeq. basisches Wasser, und es hinterbleibt ein wasserhelles Glas, welches in Wasser sehr leicht löslich und selbst zerfliesslich ist. Dies ist das metaphosphorsaure Natron, $NaO \,.\, PO_5$, welches von den Salzen der anderen Phosphorsäuren gänzlich verschieden ist. Die Lösung dieses Salzes giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, beim Erwärmen zusammenbackenden Niederschlag, der in überschüssigem metaphosphorsaurem Natron leicht löslich ist.

Beim langsamen Erkalten des geschmolzenen metaphosphorsauren Natrons verwandelt es sich in eine andere Modification, die in Wasser weniger löslich ist, und aus der wässerigen Lösung in farblosen Krystallen $NaO \,.\, PO_5 + 4\,HO$ sich abscheidet, wenn man Weingeist zusetzt.

Verbindungen der Borsäure mit Natron.

400. Das borsaure Natron, gewöhnlich Borax genannt, kommt im Handel in zweierlei Form, nämlich als gewöhnlicher Borax und als octaëdrischer Borax vor, welche nur durch verschiedenen Wassergehalt sich unterscheiden. Der gewöhnliche Borax krystallisirt monoklinometrisch und hat die Formel $NaO \,.\, 2\,BoO_3 + 10\,HO$; er enthält 47,2 Proc. Wasser; der octaëdrische Borax hat die Formel $NaO \,.\, 2\,BoO_3 + 5\,HO$ und enthält nur 30,8 Proc. Wasser.

Der gewöhnliche Borax löst sich in 2 Thln. kochendem und in 12 Thln. kaltem Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. An der Luft verwittert er oberflächlich. Beim Erhitzen verliert er sein Krystallwasser, bläht sich dabei auf und bildet eine schwammartige Masse, welche in höherer Temperatur

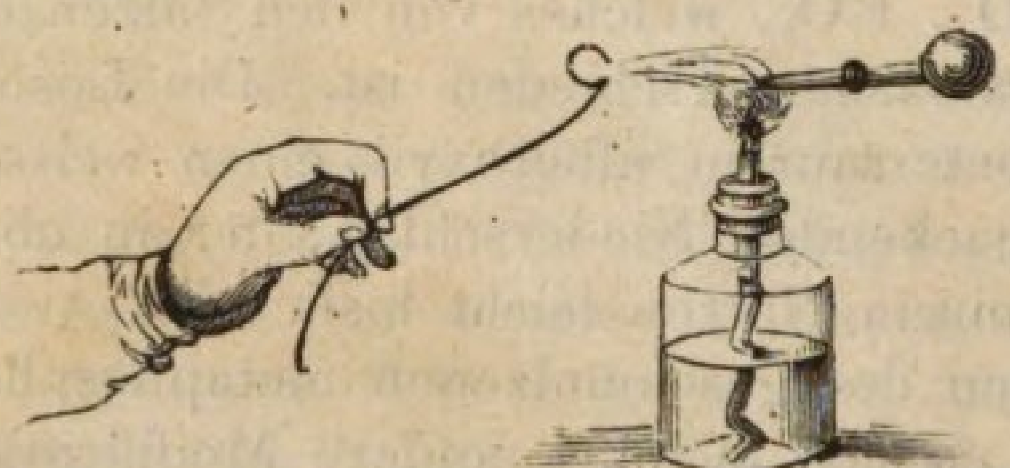
zu einer dicken Flüssigkeit schmilzt, und beim Erkalten nicht wieder krystallisirt, sondern ein glasartiges Ansehen behält. Der geschmolzene Borax ist so zähe, dass man ihn in lange, feine Fäden ausziehen kann.

Dieses Boraxglas löst in der Hitze fast alle Metalloxyde mit besonderer Färbung auf, so dass man hierdurch die verschiedenen Metalle in vielen Fällen von einander unterscheiden kann. Diese Eigenschaft des Borax ist für die qualitative Analyse um so werthvoller, als man noch äusserst geringe Mengen der Stoffe hierdurch nachweisen kann. Man bedient sich hierbei gewöhnlich eines Platindrahts (Fig. 122), den man an einem Ende zu einer Oese umbiegt. Man taucht diese etwas befeuchtete Oese in gepulverten wasserfreien Borax, und setzt ein wenig von dem zu prüfenden Metalloxyd zu, erhitzt hierauf die Masse vor dem Löthrohr (Fig. 123), und erhält eine Perle, in welcher das Metalloxyd sich löst; nach dem Erkalten kommt die charakteristische Färbung des Metalloxyds zum Vorschein.

Fig. 122.

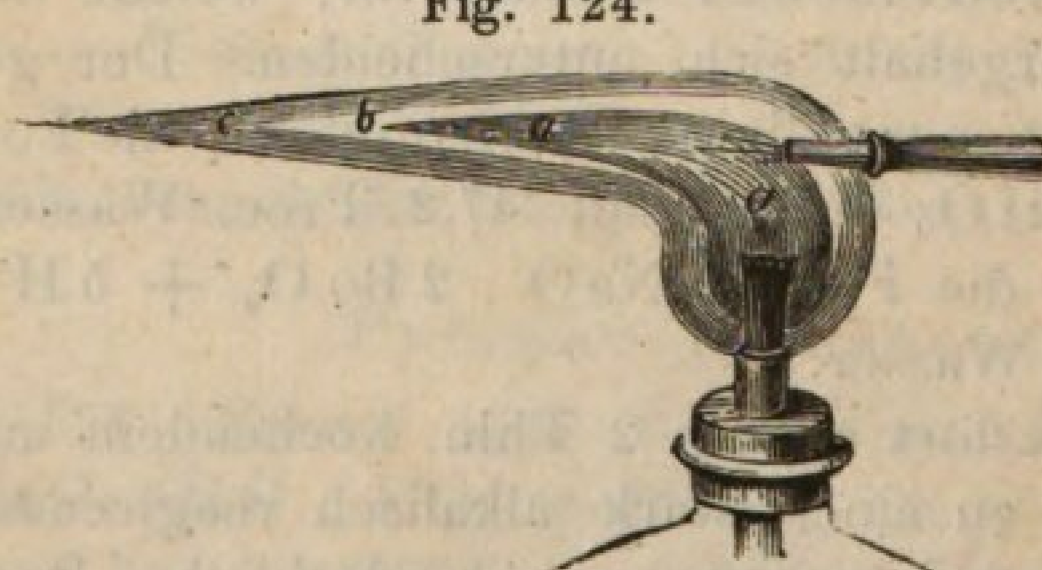


Fig. 123.



Man wendet hierbei entweder die Flamme einer Spirituslampe, oder die einer Oellampe, oder selbst die Flamme einer gewöhnlichen Kerze an. Wenn das Metalloxyd zwei verschiedene Oxydationsstufen bildet, so färben dieselben den Borax meistens verschieden, und da man nach Belieben diese beiden Oxydationsstufen hervorbringen kann, so benutzt man sie beide zur Nachweisung des Metalls. In dem glänzenden Theil *a b* der Löthrohrflamme (Fig. 124), der unmittelbar vor dem dunkeln Theil *a a'* sich zeigt, wirkt das Gas reducirend, weil darin noch unverbrannte Theile sich befinden; dieser Theil der Flamme ist von einer blauen Hülle *c* umgeben, welche im Gegentheil oxydirend wirkt, weil sie einen Ueberschuss von atmosphärischer Luft enthält. Will man daher in einer Boraxperle die der höheren Oxy-

Fig. 124.



dationsstufe eines Metalls zukommende Färbung hervorbringen, so muss man sie in der äusseren Flamme *c* erhitzen; die der niedrigeren Oxydationsstufe zukommende Färbung wird in der inneren Flamme bei *b* erhalten.

401. Der Borax wird in den Gewerben gewöhnlich bei dem Löthen der Metalle angewendet. Will man zwei Metallstücke vereinigen, so legt man zwischen sie entweder ein anderes Metall oder eine leichter als die zu löthenden Stücke schmelzbare Legirung, erhitzt hierauf die Löthstelle, so dass das dazwischen liegende Metall, Loth genannt, schmilzt, ohne jedoch so stark zu erhitzen, dass das zu löthende Metall selbst zum Schmelzen kommt. Diese Löthung kann nur in dem Falle geschehen, wenn die beiden zu vereinigenden Stücke ganz rein sind, so dass das schmelzende Loth sich in unmittelbarer Berührung mit dem Metall befindet. Da dieses Metall bei dem Erhitzen sich häufig oxydirt, und das Oxyd die Löthung verhindern würde, so setzt man etwas Borax zu, welcher beim Erhitzen schmilzt und das Metall wie ein Firniss vor der Berührung mit der Luft beschützt, ausserdem aber auch das vorhandene Oxyd auflöst, und die metallische Oberfläche wiederherstellt. Presst man hierauf die zu löthenden Theile auf einander, so drückt man den Borax und das überschüssige Loth heraus.

Der Borax wird besonders bei dem Löthen von Gold- und Silberwaaren angewendet; für kupferne und messingene Gegenstände wendet man Harz oder Salmiak an; diese beiden letzteren Stoffe wirken gleichzeitig reducirend auf die Metalloxyde, und stellen hierdurch die metallische Oberfläche her.

Der gewöhnliche Borax, $NaO \cdot 2BoO_3 + 10HO$, ist beim Löthen unbequem, weil er sich stark aufbläht, so dass Theile davon verloren gehen; man zieht daher den octaëdrischen vor, der nur halb so viel Wasser als der gewöhnliche enthält. Den octaëdrischen Borax erhält man stets, wenn man borsaures Natron in Temperaturen zwischen 79 und 56° krystallisirt.

Der Borax wird theils in Europa aus Borsäure und kohlensaurem Natron dargestellt, theils aber auch durch Umkrystallisiren des unreinen Boraxes gewonnen, welcher unter dem Namen Tinkal im Handel vorkommt. Der Tinkal wird aus einigen Seen in China, Thibet und anderen Theilen Asiens durch Verdunsten des Wassers erhalten.

Unterschwefeligsaures Natron.

402. Dieses Salz hat durch seine Anwendung in der Da-

guerreotypie eine gewisse Wichtigkeit erlangt; es dient dabei zur Wegnahme des in der Camera obscura nicht veränderten Theils des Jodsilbers. Es besitzt nämlich die Eigenschaft, Chlor-, Brom- oder Jodsilber leicht aufzulösen.

Zur Darstellung des unterschwefeligsauren Natrons kocht man eine Lösung von schwefeligsaurem Natron so lange mit Schwefel, bis sie damit gesättigt ist, und engt die Flüssigkeit ein, worauf beim Erkalten grosse, durchsichtige, monoklinometrische Krystalle sich abscheiden, deren Formel $NaO \,.\, S_2O_2 + 5\,HO$ ist. Leichter erhält man das Salz durch Einleiten von schwefeliger Säure in eine Lösung von Mehrfach-Schwefelnatrium, wobei sich Schwefel abscheidet, während das unterschwefeligsaure Natron gelöst bleibt. Beim Erhitzen schmilzt dieses Salz zuerst in seinem Krystallwasser (bei 45°), und man kann bei gehöriger Sorgfalt alles Wasser entfernen, ohne dass es sich weiter zersetzt; bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich in schwefelsaures Natron und Schwefelnatrium.

Hat man unterschwefeligsaures Natron in seinem Krystallwasser durch Erhitzen auf 100° geschmolzen, so kann es stark erkältet werden, ohne wieder zu krystallisiren. Durch Einwerfen eines Krystalles in die kalte Lösung findet hierauf eine plötzliche Krystallisation unter starker Wärmeentwickelung statt.

Man wendet das unterschwefeligsaure Natron auch zur Entfernung eines Rückhaltes an Chlor bei gebleichten Stoffen an, und nennt es deshalb im Handel Antichlor.

Haloïdsalze des Natriums.

Chlornatrium.

403. Das Chlornatrium, NaCl, unser gewöhnliches Kochsalz, kommt in beträchtlicher Menge in dem Meerwasser, sowie in manchen Quellen, den Salzsoolen, vor; es findet sich ausserdem in fester Form als Steinsalz in ausgedehnten Lagern in der Erde.

Das Chlornatrium ist in warmem Wasser nur wenig leichter löslich als in kaltem; 100 Thle. kaltes Wasser lösen 36 Thle. Chlornatrium auf, so dass eine gesättigte Kochsalzlösung 26,5 Proc. Kochsalz enthält.

Das Chlornatrium krystallisirt in Würfeln, welche, wenn sie sich rasch bilden, kleine Dimensionen annehmen und sich gewöhnlich in Form vierseitiger Pyramiden an einander lagern; diese Pyramiden sind im Inneren hohl und treppenförmig zusammengesetzt (Fig. 125).

Fig. 125.

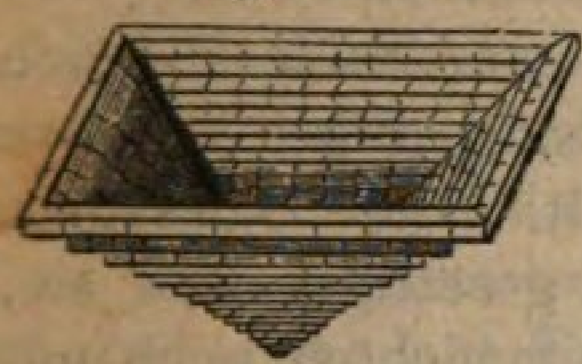


Fig. 126.

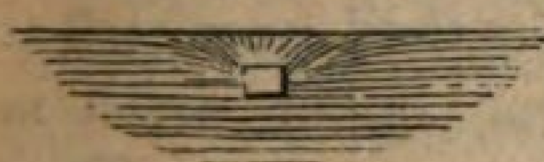
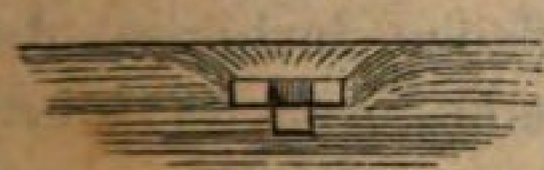


Fig. 127.



Die Entstehung dieser Pyramiden ist leicht zu begreifen. An der Oberfläche der Salzlösung bildet sich beim Abdampfen zuerst ein kleiner Krystallwürfel (Fig. 126), welcher unterzusinken bestrebt, von der Capillarattraction daran gehindert wird und obenauf schwimmt. Bald entstehen neue kleine Krystalle, die sich an den oberen 4 Kanten des schwimmenden Krystalls ansetzen, die Masse sinkt nun tiefer in der Flüssigkeit unter (Fig. 127). Neue Krystalle setzen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit rings um die erste Reihe ab, und bilden eine zweite Reihe (Fig. 128), worauf wieder eine dritte Reihe (Fig. 129) sich absetzt, was in der Weise sich fortsetzt, bis die Krystallgruppe in der Salzlösung zu Boden sinkt.

Fig. 128.

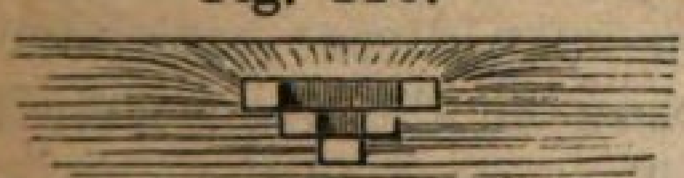
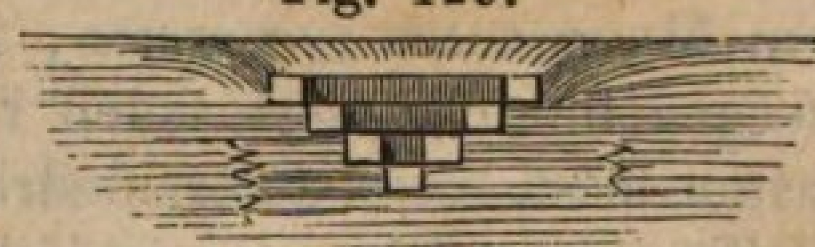


Fig. 129.



Das in Würfeln krystallisirte Chlornatrium enthält kein Krystallwasser; grössere Krystalle schliessen aber gewöhnlich etwas Mutterlauge mechanisch ein, und verknistern daher, wenn man sie auf glühende Kohlen wirft. An der Luft werden sie nicht feucht, wenn sie nicht mit anderen zerfliesslichen Salzen verunreinigt sind.

404. Das Steinsalz findet sich in der Natur meistens gemengt mit Gyps oder anderen Mineralien; zuweilen ist es aber vollkommen weiss und rein, und zeigt in diesem Falle kubische Spaltungsrichtungen; häufig ist es durch Eisenoxyd gelb oder roth gefärbt.

Kommt das Steinsalz in Lagern rein vor, so fördert man es unmittelbar, durch Bergbau aus der Erde, entweder in offenen Gruben, oder aus Schachten und Stollen, wie die Erze, und

mahlt es in Mühlen. In dieser Weise wird das Salz besonders in Wieliczka in Galizien und in Cardona in Spanien gewonnen.

Das unreine Steinsalz muss in Wasser gelöst und umkrystallisirt werden; die Auflösung wird gewöhnlich in der Grube selbst bewerkstelligt und die Kochsalzlauge zum Versieden durch Pumpen in die Höhe befördert.

An den Orten, wo ansehnliche Lager von Steinsalz sich in der Erde finden, treten gewöhnlich salzhaltige Quellen auf, aus denen man das Chlornatrium darstellt. Diese Salzsoolen sind in der Regel nicht ganz mit Kochsalz gesättigt, weil sie, bevor sie zu Tage kommen, sich in anderen Schichten noch mit Quellen von gewöhnlichem Wasser vermischen.

Nur in den wenigsten Fällen sind diese natürlichen Salzsoolen schon so concentrirt, dass man sie mit Vortheil unmittelbar über Feuer eindampfen könnte; man entfernt daher meistens durch freiwilliges Verdampfen an der Luft zuerst einen Theil des Wassers. Um dies rasch zu bewerkstelligen, lässt man das Wasser von sogenannten Gradirwerken heruntertropfen, wo es der Einwirkung der Luft eine grosse Oberfläche darbietet, die dann einen beträchtlichen Theil davon in Dampfform fortführt. Die Gradirhäuser sind lange, aus Balken zusammengesetzte und mit Dornenwänden versehene Gebäude.

405. In vielen Ländern wird ein grosser Theil des Salzes aus dem Meerwasser gewonnen, indem man dieses entweder in sehr ausgedehnten, nicht tiefen Behältern an der Luft freiwillig verdunsten lässt, oder einer niedrigen Temperatur aussetzt, wobei ein Theil des Wassers sich als Eis abscheidet und entfernt wird; die rückständige Flüssigkeit enthält noch alles Salz, aber in einer kleineren Wassermenge gelöst.

Das letzte Verfahren wird nur in sehr kalten Ländern, z. B. an den Ufern des Weissen Meeres angewendet; das erstere dagegen in den warmen oder gemässigten Gegenden, wie z. B. an den Küsten des Mittelmeeres und des Atlantischen Oceans.

Dampft man das Meerwasser zur Trockne ein, so hat der Rückstand, gleichgültig von welcher Stelle des zusammenhängenden Weltmeeres das Wasser genommen wurde, nahezu dieselbe Zusammensetzung. Dagegen ist das Verhältniss zwischen der Menge von Wasser und Salzen (der procentische Gehalt an festen Bestandtheilen) etwas wechselnd, und namentlich in der Nähe der Küsten geringer. Der procentische Gehalt an Salzen wurde gefunden:

in dem Atlantischen Ocean . . .	3,552
in dem Mittelländischen Meer .	3,765
in der Nordsee	3,471.

Die Zusammensetzung des trocknen Rückstandes aus Meerwasser ist:

Chlornatrium	78,2
Chlorkalium	1,7
Chlormagnesium	9,2
Brommagnesium	0,2
Schwefelsaure Magnesia	5,9
Schwefelsaurer Kalk	4,5
Andere Bestandtheile	0,3
	100,0.

Die in sehr kleiner Menge in dem Meerwasser enthaltenen Mineralbestandtheile sind: Kieselsäure, kohlensaurer Kalk, Eisen- und Thonerdesalze, Jodmetalle, Fluormetalle, borsaure und phosphorsaure Salze, Ammoniak, und wahrscheinlich noch mehrere Metalle.

Kennzeichen der Natronsalze.

406. Wir haben uns hier nur mit den Kennzeichen zu beschäftigen, durch welche die Natronsalze von den Salzen der übrigen Alkalien unterschieden werden können, da wir schon (383.) angegeben haben, auf welche Weise sich die Alkalisalze erkennen lassen.

Man unterscheidet das Natron von dem Kali hauptsächlich durch die physikalischen Eigenschaften einiger Salze desselben; so enthält das in der Kälte krystallisirte schwefelsaure Natron viel Krystallwasser: es verwittert an der Luft und schmilzt beim Erhitzen leicht in seinem Krystallwasser. Das schwefelsaure Kali ist dagegen wasserfrei, verwittert nicht und schmilzt erst in hoher Temperatur. Eben so grosse Verschiedenheiten zeigen auch die kohlensauren Salze dieser beiden Metalloxyde; das kohlensaure Natron verwittert an der Luft, das kohlensaure Kali ist dagegen zerfliesslich.

Das Chlornatrium bildet mit Zweifach-Chlorplatin, ähnlich

wie das Chlorkalium, ein Doppelsalz, welches aber in Wasser und selbst in Alkohol sehr leicht löslich ist, während das Kaliumdoppelsalz sich sehr wenig löst. Kaliumsalze geben daher mit Zweifach-Chlorplatin einen gelben, krystallinischen Niederschlag, Natronsalze dagegen nicht. Ebensowenig geben die Natronsalze mit Weinsäure oder Ueberchlorsäure auch in concentrirter Lösung einen Niederschlag. Dagegen fällt eine Auflösung von metantimonsaurem Kali die Natronsalze weiss.

Durch Natronsalze wird die Weingeistflamme intensiv gelb gefärbt.

Alkalimetrie.

407. Es ist wichtig, in den alkalisch reagirenden Salzen des Handels (Kali- und Natronhydrat, kohlensaures Kali und Natron) die Menge der wirksamen Bestandtheile, welche den Werth der Handelswaare bedingen, ermitteln zu können. Es sind nämlich in der Potasche nur das kohlensaure und ätzende Kali, in der Soda ebenfalls nur die entsprechenden Natronsalze von Werth, während die übrigen Beimengungen, wie schwefelsaure Salze, Chlormetalle, Wasser u. s. w. nur als Verunreinigungen oder werthlose Bestandtheile angesehen werden müssen. Die Bestimmung der kohlensauren und ätzenden Alkalien geschieht leicht durch Ermittelung der Quantität Schwefelsäure, welche zum Sättigen derselben erforderlich ist. Man versetzt in dieser Absicht die Lösung einer abgewogenen Menge von Alkalisalzen mit wenig Lackmustinctur, und fügt eine verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an wasserfeier Schwefelsäure so lange hinzu, bis die blaue Färbung des Lackmus sich in eine zwiebelrothe Färbung verwandelt hat, ein Zeichen, dass sich eine geringe Menge einer stärkeren Säure in freiem Zustande in der Flüssigkeit findet. Es ist hierbei zuerst erforderlich, dass man eine Probesäure von bekanntem Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure sich verschaffe. Man kann zu diesem Zwecke reines Schwefelsäurehydrat (147.) darstellen, und 7,08 Gramm davon in einem eingetheilten Glascylinder mit Wasser auf 1000 Cubik-Centimeter verdünnen. 10 Cubik-Centimeter dieser verdünnten Probesäure

sättigen genau 0,100 Gramm kohlensaures Kali, oder 0,0766 Gramm kohlensaures Natron.

Man wendet gewöhnlich folgende Apparate bei der Ausführung dieser Versuche an. Die abgewogene Menge von Potasche oder Soda wird in warmem Wasser gelöst und die Lösung in ein Becherglas gebracht, worin man sie mit der verdünnten Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Um dies bequem ausführen zu können, bringt man die Probesäure in eingetheilte Glasröhren (Büretten), welche gewöhnlich eine der in Fig. 130 a. b. dargestellten Formen zeigen, neuerdings aber zweckmässig aus einer am unteren Ende etwas verengten Röhre angefertigt werden, welche durch ein vulkanisirtes Kautschukrohr mit einer dünnen Ausflussröhre versehen ist (Fig. 131). Das Kautschukrohr ist durch eine Feder (Quetschhahn) zusammengedrückt, so dass keine Flüssigkeit ausfliessen kann, wenn man nicht durch Druck auf die Feder die Einschnürung der Kautschukröhre aufhebt. Man füllt die Bürette bis an den oberen Anfang der Theilung (Nullpunkt), lässt die Probesäure langsam zufliessen, bis die saure Reaction in der zu prüfenden Flüssigkeit eingetreten ist, und liest unmittelbar die Menge der verbrauchten

Fig. 130 a. Fig. 130 b.

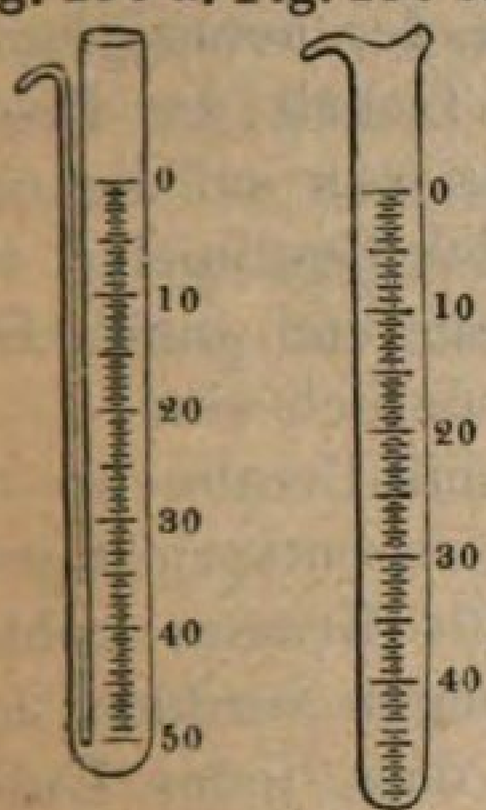
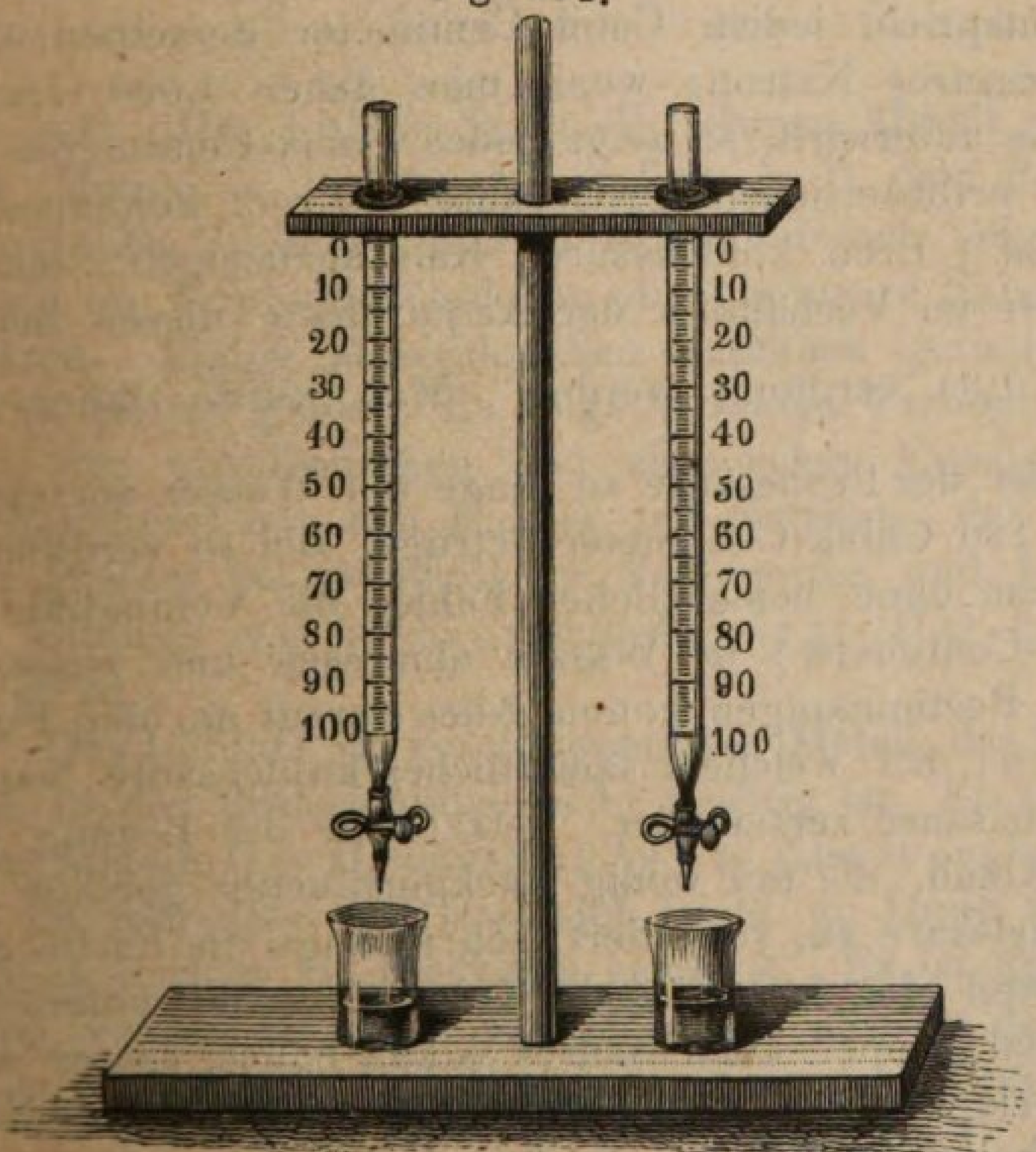


Fig. 131.



Probesäure ab. Jedem Cubik-Centimeter der verbrauchten Probesäure entspricht 0,010 Gramm kohlensaures Kali, oder die äquivalente Menge kohlensaures Natron, Natronhydrat oder Kalihydrat.

Da es immerhin schwieriger ist, reines Schwefelsäurehydrat ($HO . SO_3$) sich zu verschaffen, als reines kohlensaures Natron, so kann man auch zur Darstellung der Probesäure von bestimmtem Gehalt käufliche Schwefelsäure mit etwa der neunzigfachen Menge Wasser verdünnen, und hierauf den Gehalt der Probesäure an Schwefelsäure dadurch ermitteln, dass man auf die oben angegebene Weise untersucht, wie viele Cubik-Centimeter derselben zur Neutralisation von 1 Gramm reinem und durch Glühen getrocknetem kohlensaurem Natron erforderlich sind.

Gesetzt, man finde, dass hierzu 96 Cubik-Centimeter der verdünnten Schwefelsäure genau ausreichen, so entspricht jedes Cubik-Centimeter der Probesäure $1/_{96}$ = 0,0104 Gramm kohlensaurem Natron. Zur Vermeidung der Rechnungen verdünnt man die Probesäure zweckmässig in der Weise, dass jedes Cubik-Centimeter derselben einer Einheit entspricht. Verdünnt man z. B. 96 Cubik-Centimeter obiger Probesäure auf 100 Cubik-Centimeter, so entspricht jedem Cubik-Centimeter derselben 0,010 Gramm kohlensaures Natron; wenn man daher 1,000 Gramm Soda der Probe unterwirft, so zeigt jedes Cubik-Centimeter der zur Sättigung erforderlichen Probesäure 1 Proc. kohlensaures Natron an. Um 1 Proc. kohlensaures Kali anzuzeigen, müsste diese Probesäure im Verhältniss der Aequivalente dieser beiden Salze $\frac{69,2}{53} = 1,30$ verdünnt werden. Man würde daher 100 Cubik-Centimeter der Probesäure so lange mit Wasser versetzen, bis ihr Volum 130 Cubik-Centimeter betrüge. Bei so verdünnten Säuren kann man ohne bemerklichen Fehler die Volumdifferenz (hier 30 Cubik-Centimeter) in Wasser abmessen und zusetzen.

Bei diesen Bestimmungen kommt Alles darauf an, den Punkt genau zu treffen, bei welchem sämmtliches kohlensaure Natron von der Schwefelsäure zersetzt ist. Setzt man der Lösung von kohlensaurem Alkali, die mit wenig Lackmustinctur gebläut ist, allmälig Schwefelsäure zu, so ändert sich anfangs die Farbe derselben nicht, weil die freiwerdende Kohlensäure mit einem unzersetzten Antheil doppelt-kohlensaures Alkali bildet; später wird auch dieses zerlegt. Die Kohlensäure entweicht in Gasblasen und die Flüssigkeit nimmt durch die freie Kohlensäure eine weinrothe Farbe an. Bringt man einen Tropfen dieser Flüssigkeit

auf blaues Lackmuspapier, so verschwindet die anfänglich rothe Färbung beim Trocknen leicht. Sobald aber ein Tropfen freier Schwefelsäure in der Flüssigkeit vorhanden ist, so verändert sich die weinrothe Färbung in die zwiebelrothe, und Lackmuspapier wird nun von der Flüssigkeit bleibend roth gefärbt.

Es versteht sich von selbst, dass man in gleicher Weise mittelst einer Natronlösung von bekanntem Gehalt die Quantität freier Säure in festen oder flüssigen Stoffen ermitteln kann. Zu diesen acidimetrischen Untersuchungen wendet man am besten eine kohlensäurefreie Lösung von Natronhydrat an, da der Sättigungspunkt sich hierbei leichter durch den plötzlichen Uebergang der blauen in die rothe Farbe finden lässt.

Lithium.

Aequivalent: Li = 6,4.

408. Das Lithium *) ist ein seltenes Metall, welches in kleiner Menge in einigen Mineralien, z. B. dem Petalit und dem Lepidolith (Lithionglimmer), dem Spodumen (sämmtlich Silicate), sowie im Triphyllin (welcher phosphorsaure Salze enthält) vorkommt. Einige Mineralquellen enthalten geringe Mengen von Lithionsalzen gelöst. Es zeigt in seinen Verbindungen, hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften, grosse Aehnlichkeit mit dem Kalium und Natrium; das Metall zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und löst sich auf unter Bildung von Lithiumoxydhydrat (HO.LiO) (Lithionhydrat).

Das Lithium ist ein silberweisses Metall, das bei 180° schmilzt und in der Rothglühhitze nicht flüchtig ist. Es ist das leichteste aller Metalle (specif. Gewicht 0,59), so dass es auf Steinöl schwimmt. Es ist sehr zähe und lässt sich leicht zu Draht verarbeiten, der jedoch leichter als Bleidraht zerreisst. Es ist härter als Kalium, aber weicher als Blei. Es entzündet sich an der Luft erst weit über seinem Schmelzpunkt und verbrennt mit intensivem weissem

*) Das Lithium wurde 1817 von Arfvedson entdeckt.

Licht. Auf Wasser geworfen, oxydirt es sich unter Entwickelung von Wasserstoff, ohne zu schmelzen.

Man stellt das Metall durch Einleiten eines starken galvanischen Stromes in geschmolzenes Chlorlithium dar.

Man gewinnt die Lithionsalze leicht aus Triphyllin, wenn man denselben in Chlorwasserstoffsäure auflöst, das Eisenoxydul durch Kochen mit Salpetersäure in Eisenoxyd überführt, und durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd fällt. Durch Zusatz von Schwefelammonium wird hierauf das gelöste Mangan als Schwefelmangan gefällt, und durch Eindampfen zur Trockne und Glühen des Rückstandes entfernt man die entstandenen Ammoniaksalze. Das rückbleibende Chlorlithium kann durch Abdampfen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Lithiumoxyd verwandelt werden, woraus endlich durch Zusatz von Baryt die Schwefelsäure entfernt wird. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt das Lithionhydrat als weisse, krystallinische Masse, von stark alkalischer Reaction.

Das kohlensaure Lithion ist, besonders nach dem Schmelzen, schwer in kaltem Wasser löslich. Das phosphorsaure Lithion, $HO \cdot 2LiO \cdot PO_5$, ist in Wasser gleichfalls sehr schwer löslich; das phosphorsaure Lithion-Natron, das beim Eindampfen der gemengten Lösungen von phosphorsaurem Natron und Chlorlithium hinterbleibt, ist in kaltem Wasser äusserst wenig löslich. Das Chlorlithium ist hingegen zerfliesslich und selbst in wasserfreiem Alkohol löslich.

Die Lithionsalze ertheilen der Flamme des Weingeistes eine carminrothe Farbe.

Verbindungen des Ammoniaks.

409. Die vorzüglichsten Eigenschaften des Ammoniaks haben wir schon (115 u. ff.) beschrieben, und dabei gezeigt, dass dieser Stoff eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, von stark alkalischer Reaction ist und sich mit Säuren zu neutralen Salzen vereinigt. Das Ammoniak ist ein meistens durch Zersetzung organischer Stoffe entstehender Körper, welcher aber in seinem Verhalten so grosse Aehnlichkeit mit dem Kali und Na-

tron zeigt, dass er in vielen Fällen statt dieser in den Laboratorien angewendet wird. Wir wollen daher die Verbindungen des Ammoniaks neben denen der Alkalimetalle beschreiben.

410. Das Ammoniak verbindet sich nicht mit einfachen Stoffen; die Metalloïde haben entweder keine Einwirkung auf dasselbe, oder sie zersetzen es. Der Sauerstoff wirkt z. B. bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Ammoniak ein, aber in der Hitze verbindet er sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks und macht den Stickstoff frei. Chlor und Jod zersetzen das Ammoniak schon in der Kälte auf die (56. und 117.) angegebene Weise.

411. Das Ammoniakgas vereinigt sich direct mit den Wasserstoffsäuren; 1 Volum Ammoniakgas verbindet sich z. B. mit 1 Volum Chlorwasserstoffgas zu einem weissen, krystallinischen Stoff, welcher als chlorwasserstoffsaures Ammoniak, $NH_3 . HCl$, betrachtet werden kann. Dieselbe Verbindung entsteht beim Vermischen der Lösungen von Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak; sie bleibt in der Flüssigkeit gelöst, kann aber durch Abdampfen in Krystallen von der nämlichen Zusammensetzung, $NH_3 . HCl$, erhalten werden.

412. Das Ammoniak verbindet sich auch mit den Sauerstoffsäuren zu wahren, vollkommen neutral reagirenden Salzen. Sättigt man Schwefelsäure mit einer Lösung von Ammoniak und verdampft die Flüssigkeit, so hinterbleibt ein krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung $NH_3 . SO_3 + HO$, welches dieselbe Krystallform wie das schwefelsaure Kali, $KO . SO_3$, besitzt. Das in dem schwefelsauren Ammoniak enthaltene Wasser kann ihm nicht ohne vollständige Zersetzung des Salzes entzogen werden, und in ähnlicher Weise verhält es sich mit allen anderen Ammoniaksalzen der Sauerstoffsäuren: alle enthalten 1 Aeq. Wasser, welches wesentlich zu ihrer Zusammensetzung gehört, und man muss daher annehmen, dass in ihnen nicht NH_3 die Rolle der Basis spielt, sondern Ammoniak (NH_3), verbunden mit 1 Aeq. Wasser.

Vergleicht man die Zusammensetzung des schwefelsauren Ammoniaks mit der des isomorphen schwefelsauren Kalis, so sieht man, dass das Ammoniak mit Wasser, $NH_3 . HO$, dieselbe Rolle spielt, wie das Kali, KO; oder wenn wir von beiden 1 Aeq. Sauerstoff wegnehmen, so finden wir, dass NH_4 denselben Wirkungswerth hat, wie K. Man schreibt daher die Formel des wasserhaltigen Ammoniaks: $(NH_4) O$, und betrachtet dasselbe als das Oxyd eines eigenthümlichen, zusammengesetzten Metalls, NH_4, welches den Namen Ammonium erhalten hat. Das

chlorwasserstoffsaure Ammoniak ist hiernach statt $NH_3 . HCl$ als $(NH_4) Cl$ oder Chlorammonium anzusehen, genau entsprechend dem Chlorkalium, KCl.

413. Das zusammengesetzte Metall Ammonium, NH_4, konnte bis jetzt noch nicht für sich dargestellt werden, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber, als Ammoniumamalgam. Uebergiesst man Kaliumamalgam, das man durch Erwärmen von Kalium mit Quecksilber darstellt, mit einer Lösung von Chlorammonium, so tauschen Kalium und Ammonium sich gegenseitig aus; man erhält Chlorkalium in Lösung, und das Quecksilber verbindet sich mit dem Ammonium und schwillt dabei um sein 8—20faches Volum auf. Diese Verbindung zersetzt sich allmälig, indem das Ammonium in Ammoniak und Wasserstoff zerfällt.

414. Das trockne Ammoniakgas vereinigt sich übrigens auch mit wasserfreien Sauerstoffsäuren, und bildet damit von den eigentlichen Salzen verschiedene Verbindungen. Dieselben gehen erst durch Aufnahme von Wasser in Ammoniumoxydsalze über. So erhält man beim Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure mit trocknem Ammoniakgas eine Verbindung, $NH_3 . SO_3$, welche aber beim Auflösen in Wasser nicht die Reactionen der schwefelsauren Salze zeigt, und erst allmälig unter Aufnahme von Wasser sich in schwefelsaures Ammoniak verwandelt. Aehnlich verhalten sich andere Sauerstoffsäuren; sie gehen mit wasserfreiem Ammoniak zum Theil eigene Verbindungen, Amide genannt, ein, welche durch Aufnahme von Wasser sich in gewöhnliche Ammoniumsalze verwandeln können.

Chlorammonium.

415. Wie wir gesehen haben (117.), verbindet sich das Ammoniakgas mit dem Chlorwasserstoffgas zu einem festen Salze, dem Chlorammonium, $NH_4 Cl$, welches man auch durch Vermischen der Lösungen der beiden Gase und Abdampfen darstellen kann. Das Chlorammonium ist die wichtigste aller Ammoniakverbindungen, und wird in den Laboratorien ausschliesslich zur Darstellung des Ammoniaks angewendet (115.); auch in den Gewerben wird es zu verschiedenen Zwecken benützt und führt darin den Namen Salmiak. Es löst sich in 2,7 Thln. kaltem und in seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser auf. Eine kochend gesättigte Lösung des Salzes scheidet daher beim Erkalten einen grossen Theil desselben in langen Nadeln ab, welche aus einer Anhäufung von einzelnen kleinen Octaëdern bestehen. Durch diese Neigung der Krystalle,

sich in zusammenhängenden Fäden zu gruppiren, erhalten dieselben eine grosse Elasticität, und eine gewisse Biegsamkeit, welche das Pulvern derselben sehr erschwert.

Das Chlorammonium ist auch in Alkohol ein wenig löslich. Beim Erhitzen verdampft es noch vor dem Rothglühen, ohne dabei zu schmelzen. Will man es zum Schmelzen erhitzen, so muss dies unter einem stärkeren Druck als dem der Atmosphäre geschehen, z. B. in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Sein specif. Gewicht ist 1,50.

416. Der Salmiak wird in Fabriken auf verschiedene Weise dargestellt. In früheren Zeiten kam sämmtlicher in den Gewerben verwendete Salmiak aus Aegypten; in diesem Lande ist das Holz selten und die Einwohner verbrennen statt desselben getrockneten Kameelmist; in den Rauchfängen scheidet sich dabei mit dem Russ viel Salmiak aus, welcher gesammelt und in Fabriken gereinigt wird, indem man den Russ in grossen gläsernen Ballons (Fig. 132) erhitzt; der Salmiak verdampft hierbei und verdichtet sich in dem oberen Theil des Ballons.

Fig. 132.



Man zerschlägt die Gläser und erhält so einen, gewöhnlich durch brenzliches Oel braungefärbten Salmiakkuchen.

Jetzt wird der Salmiak in Europa dargestellt, und zum Theil als Nebenproduct in verschiedenen Fabriken gewonnen. In den Gasfabriken, in welchen man das Leuchtgas durch Glühen von Steinkohlen darstellt, erhält man eine wässerige Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welche man mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt. Auch bei dem Glühen der Thierstoffe, zur Darstellung des Blutlaugensalzes, entwickelt sich eine beträchtliche Menge von kohlensaurem Ammoniak, das in Wasser aufgesammelt und mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt wird. Man verdampft die Lösung und reinigt den zurückbleibenden Salmiak durch Sublimation.

Eine gewisse Menge von Salmiak wird auch aus dem gefaulten Harn dargestellt; derselbe enthält kohlensaures Ammoniak, welches sich beim Kochen mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Der gefaulte Harn wird in Destillirapparaten zum Kochen erhitzt und etwa ein Drittel der Flüssigkeit überdestillirt, worin alles kohlensaure Ammoniak enthalten ist. Man sättigt das Destillat mit Chlorwasserstoffsäure, und erhält beim Abdam-

pfen daraus Krystalle von Salmiak, welche man durch Sublimation reinigt. In manchen Fällen stellt man zuerst schwefelsaures Ammoniak dar, welches man hierauf in chlorwasserstoffsaures Ammoniak verwandelt; man filtrirt nämlich die Lösung von kohlensaurem Ammoniak durch eine dicke Schicht von Gyps (schwefelsaurer Kalk), wobei eine doppelte Zersetzung stattfindet, in welcher unlöslicher kohlensaurer Kalk entsteht, während schwefelsaures Ammoniak in Lösung bleibt. Die Flüssigkeit wird concentrirt mit einer entsprechenden Menge von Chlornatrium versetzt, zur Trockne verdampft, und der trockne Rückstand geglüht. Es sublimirt hierbei Chlorammonium, und im Rückstand bleibt schwefelsaures Natron.

Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff.

417. Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas vereinigen sich in gleichen Volumen, zu farblosen, sehr flüchtigen Krystallnadeln. Da das Aequivalent des Ammoniaks 4 Volume, das des Schwefelwasserstoffs nur 2 Volume bildet, so muss die Verbindung durch die Formel $NH_3 \, . \, 2HS$ dargestellt werden. Man kann aber auch durch directe Vereinigung der beiden Gase einen Körper von der Formel $NH_3 \, . \, HS$ erhalten, wenn man nämlich einen grossen Ueberschuss von Ammoniak anwendet und das Gefäss stark erkältet. Diese Verbindung zersetzt sich aber bald und verliert die Hälfte ihres Ammoniaks.

Die zweite Verbindung, $NH_3 \, . \, HS = (NH_4) \, S$, entspricht in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten dem Einfach-Schwefelkalium, und führt daher den Namen Schwefelammonium. Die andere, $NH_3 \, . \, 2HS = NH_4 \, S \, . \, HS$, ist die dem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium entsprechende Verbindung.

Das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium erhält man leicht in farblosen Krystallen, wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trocknes Schwefelwasserstoffgas leitet. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser auf.

Die anfangs farblose Lösung des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums färbt sich an der Luft leicht gelb, indem Zweifach-Schwefelammonium entsteht:

$$NH_4S \cdot HS + O = NH_4S_2 + HO.$$

Man kann noch andere Schwefelungsstufen des Ammoniums in Krystallen darstellen; durch Destillation von Salmiak mit Mehrfach-Schwefelkalium erhält man eine gelbe, sehr stinkende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, und ein Gemenge verschiedener Schwefelungsstufen des Ammoniums ist; man nannte sie früher *Liquor fumans Boylii.*

Die Lösung des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums, welche man durch Sättigen von wässerigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoffgas erhält, findet in den Laboratorien häufig Anwendung als Reagens.

Das Einfach-Schwefelammonium, NH_4S, geht mit den elektronegativen Schwefelmetallen Verbindungen ein, die vollkommen denen des Einfach-Schwefelkaliums entsprechen; so vereinigt es sich mit Schwefelkohlenstoff, Schwefelarsen, Schwefelantimon u. s. w. zu Sulfosalzen. Digerirt man diese Sulfosäuren mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, $NH_4S \cdot HS$, so wird der Schwefelwasserstoff unter Bildung der Sulfosalze ($NH_4S \cdot CS_2$; $NH_4S \cdot AsS_3$; $NH_4S \cdot SbS_3$) ausgetrieben.

Ammoniumsalze.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd.

418. Das neutrale schwefelsaure Ammoniumoxyd, $NH_4O \cdot SO_3$, wird durch Sättigen der Ammoniaklösung mit Schwefelsäure dargestellt; in den Fabriken wendet man gewöhnlich die unreine, durch Destillation von Thierstoffen erhaltene Ammoniakflüssigkeit dazu an, oder man zersetzt dieselbe durch schwefelsauren Kalk. Durch Abdampfen gewinnt man das Salz in Krystallen, die man so stark erhitzt, dass die verunreinigenden organischen Stoffe zerstört werden, worauf man den Rückstand wieder auflöst und nochmals krystallisirt. Das schwefelsaure Ammoniumoxyd enthält kein Krystallwasser und ist mit dem schwefelsauren Kali, $KO \cdot SO_3$, isomorph. Es löst sich in 2 Thln. kaltem und in 1 Thl. kochendem Wasser; in der Hitze zersetzt es sich in Wasser und Stickstoff, welche entweichen,

und in schwefeligsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . SO_2$, welches als Sublimat erhalten wird.

Durch Zusatz von Schwefelsäure kann man aus dem vorhergehenden Salz ein zweifach-schwefelsaures Ammoniumoxyd in Krystallen erhalten.

Salpetersaures Ammoniumoxyd.

419. Man sättigt die Lösung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak mit Salpetersäure, dampft sie ein und lässt erkalten, wobei salpetersaures Ammoniumoxyd in Krystallen von der Formel $NH_4O . NO_5$ anschiesst. Sie schmelzen schon in niedriger Temperatur, und zersetzen sich in stärkerer Hitze in Wasser und Stickstoffoxydulgas (131.). Auf glühende Kohlen geworfen, verursacht es ein lebhaftes Verbrennen, wobei durch die Verbrennung des Wasserstoffs auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure eine röthliche Flamme erscheint. Man hat daher dieses Salz früher *Nitrum flammans* genannt.

Das salpetersaure Ammoniak löst sich in wenig Wasser ($\frac{1}{2}$ Theil) unter starker Kälteerzeugung auf, weshalb es eine Anwendung zu Kältemischungen erhalten hat. Zu diesem Zweck bedarf man nicht völlig reines Salz und stellt es daher durch Eindampfen der gemischten Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Natron dar: $NH_4Cl + NaO . NO_5 = NH_4O . NO_5 + NaCl$. Das sich bildende Kochsalz scheidet sich aus der kochenden Flüssigkeit ab und die davon getrennte Lösung giebt beim Erkalten Krystalle von salpetersaurem Ammoniak.

Verbindungen der Phosphorsäure mit Ammoniak.

420. Ammoniak und Phosphorsäure bilden mehrere Verbindungen, von welchen die dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, $(2 NaO . HO) . PO_5$, entsprechende die wichtigste ist. Um sie darzustellen, versetzt man die Lösung des sauren phosphorsauren Kalks mit kohlensaurem Ammoniak, bis die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction zeigt, und dampft ein. Es scheiden sich hierbei monoklinometrische Krystalle von der Formel $HO . 2 NH_4O . PO_5$ ab.

Setzt man zu einer Lösung dieses Salzes noch eben so viel Phosphorsäure als sie schon enthält, so erhält man beim Abdampfen saures phosphorsaures Ammoniumoxyd, $2 HO . NH_4O . PO_5$, in quadratischen Krystallen. Beide Salze sind den entsprechenden Kalisalzen isomorph.

Beim Erhitzen entweicht aus dem phosphorsauren Ammo-

niak das Ammoniak zum grössten Theil, und man erhält im Rückstand glasartige Phosphorsäure, welche aber stets etwas Ammoniak zurückhält.

Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd: $HO . NH_4O . NaO . PO_5 + 8HO$. Dieses Salz wurde früher häufig durch Abdampfen des gefaulten Harns erhalten. Man stellt es leicht durch Vermischen der concentrirten Lösungen von phosphorsaurem Natron, $HO . 2NaO . PO_5$, und phosphorsaurem Ammoniumoxyd, $HO . 2NH_4O . PO_5$, und Eindampfen zur Krystallisation dar. Es krystallisirt monoklinometrisch. Beim Erwärmen verliert es leicht 8 Aeq. Krystallwasser, und beim Glühen sämmtliches Wasser und Ammoniak, so dass metaphosphorsaures Natron (399.) zurückbleibt. Es wird bei Löthrohrversuchen unter dem Namen Phosphorsalz, ähnlich wie Borax, angewendet.

Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak.

421. Ammoniak und Kohlensäure vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander; diese Verbindungen zeigen nur geringe Beständigkeit und verwandeln sich zum Theil leicht in einander. Bringt man die beiden Gase trocken zusammen, so vereinigt sich, wenn Ammoniak im Ueberschuss vorhanden ist, 1 Volum Kohlensäure mit 2 Volumen Ammoniakgas, ein Verhältniss, das durch die Formel $NH_3 . CO_2$ dargestellt wird. Sobald dieses Salz mit Wasser zusammenkommt, löst es sich auf, und zeigt hierauf bald die Eigenschaften eines gewöhnlichen kohlensauren Salzes, so dass es also bei seiner Auflösung in Wasser, das zu seiner Umwandlung in kohlensaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . CO_2$, erforderliche Aequivalent Wasser aufnimmt.

Wenn man durch eine concentrirte wässerige Ammoniaklösung einen Strom von Kohlensäure leitet, so lange noch davon aufgenommen wird, so scheidet sich zweifach-kohlensaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . HO . 2CO_2$, in farblosen rhombischen Prismen ab. Man hat dieses Salz in schönen Krystallen im Guano gefunden.

Das im Handel vorkommende kohlensaure Ammoniak besteht zum grössten Theil aus anderthalbfach-kohlensaurem Ammoniak, $2NH_3 . 3CO_2 + 2HO$; man gewinnt es durch Destillation eines Gemenges von Salmiak und kohlensaurem Kalk (Kreide), in irdenen oder gusseisernen Retorten mit Vorlagen von Steingut. Dabei entweichen zuerst Ammoniak und Wasserdämpfe, später sublimirt das kohlensaure Ammoniak des Handels. Bei der trocknen Destillation von Horn, Hufen und anderen Thier-

stoffen sublimirt ein mit brenzlichen Oelen verunreinigtes kohlensaures Ammoniak (*Sal cornu cervi volatile*).

Das reine kohlensaure Ammoniak des Handels ist eine farblose, durchscheinende, leicht verwitternde Krystallmasse von starkem Geruch nach Ammoniak, die sich bei 13° in 4 Thln. Wasser löst.

Kennzeichen der Ammoniaksalze.

422. Die Ammoniaksalze unterscheiden sich in ihren Lösungen von allen anderen Salzen, mit Ausnahme der Alkalisalze, dadurch, dass sie durch kohlensaure Alkalien nicht gefällt werden.

Beim Erhitzen mit einem Alkalihydrat oder mit Kalihydrat entwickeln die Ammoniaksalze Ammoniakgas, welches sich durch seinen charakteristischen Geruch, selbst wenn es nur in geringer Menge vorhanden ist, leicht entdecken lässt. Befindet sich in einem Gemenge eine so geringe Menge eines Ammoniaksalzes, dass das auf Zusatz von Kalihydrat entwickelte Ammoniak sich durch den Geruch nicht mehr erkennen lässt, so kann man es doch noch durch Eintauchen eines, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstabes in die Röhre, in welcher man das Ammoniaksalz mit Kalihydrat erwärmt, nachweisen; ist nämlich die geringste Menge von Ammoniak vorhanden, so bilden sich um den Glasstab dicke weisse Nebel von Salmiak.

Auf Zusatz von Zweifach-Chlorplatin zu der Lösung eines Ammoniaksalzes fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag, Ammonium-Platinchlorid, $NH_4Cl . PtCl_2$, zu Boden, ähnlich dem mit Kalisalzen erhaltenen. Diese beiden Niederschläge sind aber leicht von einander zu unterscheiden, weil der durch Ammoniak erhaltene auf Zusatz von Kalkhydrat Ammoniak entwickelt, der andere nicht. Noch leichter kann man beide durch ihr verschiedenes Verhalten beim Glühen unterscheiden. Das Kaliumplatinchlorid wird hierbei in metallisches Platin und Chlorkalium zerlegt, welche beide mit einander vermengt bleiben, so dass man auf Zusatz von Wasser Chlorkalium in Lösung erhält. Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt, unter Entwickelung dicker Nebel von Salmiak, metallisches Platin, so dass bei der Behandlung des Rückstandes mit Wasser kein Chlormetall in Lösung übergeht.

. II. Erdalkalimetalle.

B a r i u m.

Aequivalent: Ba = 68,5.

443. Man kann das Barium *) durch Zersetzung des Bariumoxydhydrats mittelst der Volta'schen Batterie, oder auch durch Ueberleiten von Kaliumdampf über das glühende Oxyd darstellen.

Das Barium ist ein silberweisses, etwas dehnbares Metall, welches in der Rothglühhitze schmilzt, aber sich nicht destilliren lässt. Es ist schwerer als concentrirte Schwefelsäure, denn ein Stück Barium sinkt darin schnell zu Boden.

Das Barium besitzt grosse Verwandtschaft zu Sauerstoff und oxydirt sich an der Luft rasch; es zersetzt das Wasser schon in der Kälte und entwickelt Wasserstoff daraus. Die Verbindungen des Bariums sind vor denen der Alkalien, der anderen Erdalkalien und der Erden durch ein bedeutendes specifisches Gewicht ausgezeichnet, was zu der Benennung Baryt (von βαρύς, schwer) Veranlassung gab.

Verbindungen des Bariums mit Sauerstoff.

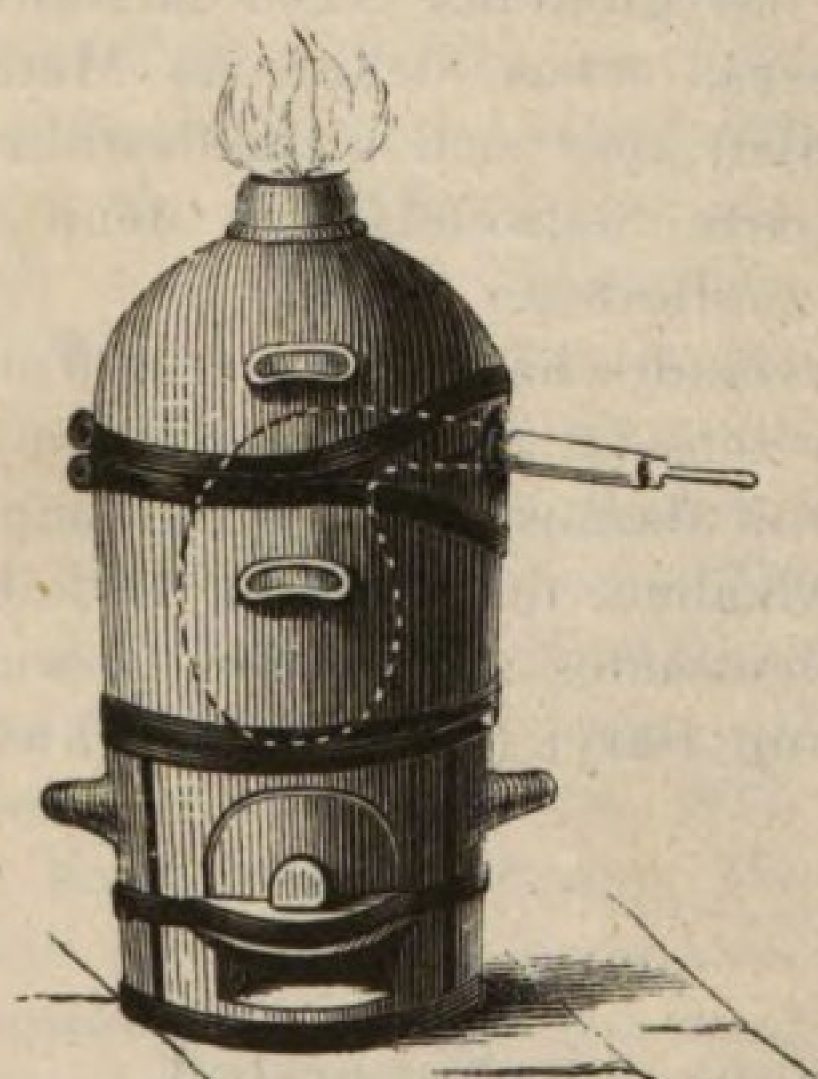
424. Es giebt zwei Verbindungen des Bariums mit Sauerstoff, das Bariumoxyd oder Baryt, BaO, und das Bariumhyperoxyd, BaO_2.

*) Der Baryt wurde 1774 von Scheele entdeckt. Davy stellte 1807 zuerst das metallische Barium durch Zersetzung des Baryts mit der elektrischen Batterie dar; in gleicher Weise erhielt er zuerst das Strontium und Calcium.

Bariumoxyd oder Baryt. In der Natur kommen hauptsächlich zwei unlösliche Verbindungen des Baryts vor, schwefelsaurer und kohlensaurer Baryt, welche beide zur Darstellung des Baryts dienen können. In einer sehr hohen Temperatur verliert der kohlensaure Baryt die Kohlensäure und hinterlässt Baryt. Man bedarf hierzu einer geringeren Hitze, wenn man den kohlensauren Baryt mit Kohle vermengt, weil die Kohlensäure in diesem Falle durch die Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt wird. Da man überschüssige Kohle hierbei nicht vermeiden kann, so bleibt der Baryt mit Kohle vermengt zurück, was in dem Falle ohne Nachtheil ist, wenn man ihn zum Auflösen in Wasser verwenden will.

Gewöhnlich löst man den kohlensauren Baryt in Salpetersäure auf, und erhält beim Verdampfen der Lösung wasserfreie Krystalle von salpetersaurem Baryt, die man in einer Porcellanretorte erhitzt. Der Hals der Retorte (Fig. 133) ist mit einem durchbohrten Kork verschlossen; man erhitzt die Retorte in einem gut ziehenden Ofen mit Kohlen so lange, als sich noch Gas entwickelt. Der Baryt bleibt hierbei als poröse, graulich weisse Masse von geschmolzenem Aussehen zurück. Der Baryt selbst hat indessen hierbei keine Schmelzung erlitten, da er in der in unseren Oefen erreichbaren Hitze unschmelzbar ist, sondern der salpetersaure Baryt ist bei der ersten Einwirkung der Hitze in Schmelzung übergegangen, und hat hierauf, in dem Maasse, als die Salpetersäure in zersetzter Form fortging, eine immer dickere Consistenz angenommen, so dass der Baryt durch die entweichenden Gasblasen aufgebläht zurückblieb. Der wasserfreie Baryt schmilzt nur in den höchsten Temperaturen, die man durch das Knallgasgebläse hervorbringen kann.

Fig. 133.



425. Um aus dem natürlich vorkommenden schwefelsauren Baryt (Schwerspath) Baryt darzustellen, verwandelt man denselben zuerst durch Glühen mit Kohle in Schwefelbarium; man vermengt den feingepulverten Schwerspath mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Kohle,

setzt so viel Oel zu, dass ein knetbarer Teig entsteht, und erhitzt diese Masse in einem Thontiegel zum Rothglühen. Durch den Zusatz von Oel bezweckt man namentlich eine innigere Berührung des schwefelsauren Baryts mit der Kohle, als dieses bei der Mengung zweier festen Körper zu erreichen ist; das Oel wird von der porösen Masse aufgesogen und beim Erhitzen mit Hinterlassung von Kohle zersetzt, welche hierauf den Sauerstoff der Schwefelsäure und des Baryts aufnimmt: $BaO . SO_3 + 4C = BaS + 4CO$. Aus der geglühten Masse zieht man durch kochendes Wasser das Schwefelbarium aus, versetzt die Lösung nach und nach mit Salpetersäure, und verwandelt hierdurch das Schwefelbarium unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in salpetersauren Baryt, den man durch Abdampfen der Flüssigkeit in fester Form erhält. Durch Glühen stellt man hieraus wasserfreien Baryt dar, welcher etwa viermal so schwer als Wasser ist.

426. Der Baryt besitzt eine grosse Verwandtschaft zu Wasser; übergiesst man ein Stück davon mit wenig Wasser, so findet eine bedeutende Erhitzung statt, die bis zum Glühen gehen kann, und ein Theil des Wassers entweicht dampfförmig. Der Baryt verwandelt sich hierbei in Barythydrat und zerfällt zu einem weissen, trocknen Pulver, wenn die zugesetzte Wassermenge nicht zu bedeutend war. Aus dem Barythydrat lässt sich durch Erhitzen das Wasser nicht wieder austreiben. Man stellt das Barythydrat in den Laboratorien gewöhnlich aus dem schwefelsauren Baryt dar. Man führt denselben durch Glühen mit Kohle, wie oben angegeben, in Schwefelbarium über, kocht dieses mit Wasser aus, und verwandelt das in Lösung befindliche Schwefelbarium durch Kochen mit Kupferoxyd in Bariumoxyd, indem gleichzeitig Schwefelkupfer entsteht. Die abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten farblose Krystalle von Barythydrat ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch weitere Krystallisationen davon.

Das Barythydrat wird in den Laboratorien häufig angewendet. Aus einer concentrirten Lösung von Barythydrat in Wasser scheiden sich beim Erkalten Blätter oder grosse prismatische Krystalle aus, welche 10 Aeq. Wasser enthalten. Ihre Formel ist daher $BaO + 10HO$. Beim Erwärmen verlieren diese Krystalle leicht 9 Aeq. Wasser und verwandeln sich hierbei in das erste Hydrat, welches weiter kein Wasser abgiebt. In der Rothglühhitze schmilzt dieses Hydrat und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es löst sich in 20 Thln. kaltem und in 2 Thln. kochendem Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Lösung, welche

beim Stehen an der Luft rasch Kohlensäure anzieht, und sich durch Abscheiden von kohlensaurem Baryt trübt.

Das Barythydrat und alle anderen löslichen Barytsalze sind starke Gifte.

Bariumhyperoxyd.

427. Das Bariumoxyd nimmt beim Erhitzen auf 300 bis 400° in einem Strom von trocknem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in Bariumhyperoxyd, BaO_2. Man bringt zu diesem Zweck Stücke von wasserfreiem Baryt in eine schwer schmelzbare Retorte, und leitet auf den Boden derselben Sauerstoffgas, oder kohlensäurefreie trockne Luft, während man die Retorte erhitzt. Der Baryt verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff, ohne seine Form zu ändern, und nimmt nur eine mehr graue Färbung an. Beim Glühen verliert das Bariumhyperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs, und verwandelt sich wieder in Baryt. Das Bariumhyperoxyd verwandelt sich leicht mit Wasser zu einem weissen, in Wasser wenig löslichen Hydrat; beim Kochen mit Wasser wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Barythydrat verwandelt, welches sich in Wasser auflöst. Wir haben (101.) gesehen, dass man das Bariumhyperoxyd zur Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd anwendet. Man könnte es auch zur Entwickelung von Sauerstoffgas benutzen, und den Rückstand stets wieder durch atmosphärische Luft in Bariumhyperoxyd verwandeln.

Barytsalze.

Schwefelsaurer Baryt.

428. Dieses Salz kommt in der Natur zuweilen in ziemlich grossen Lagern (in Formen des rhombischen Systems) krystallisirt vor. Es ist vor den meisten anderen nicht metallischen Mineralien durch sein bedeutendes specifisches Gewicht (4,4) ausgezeichnet, weshalb man es **Schwerspath** genannt hat. Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser vollkommen unlöslich, und löst sich auch in mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser nicht auf. Man kann ihn daher

leicht durch doppelte Zersetzung darstellen, indem man in eine Auflösung von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium die Lösung eines schwefelsauren Alkalis oder auch Schwefelsäure giesst. Wie wir gesehen haben, benutzt man diese Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts häufig zur Entfernung der in einer Lösung enthaltenen Schwefelsäure; will man hierbei keine andere Säure in die Flüssigkeit bringen, so fällt man mit einer Lösung von Barythydrat. Der schwefelsaure Baryt scheidet sich hierbei so fein vertheilt in der Flüssigkeit aus, dass er trotz seiner grossen Schwere nur schwierig sich zu Boden setzt und die Flüssigkeit milchig trübt, man vermeidet dies, wenn man die Lösung kochend fällt, was aber nur geschehen kann, wenn die vorhandene Säure oder Basis beim Kochen keine Veränderung erleidet.

Der schwefelsaure Baryt löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus.

Salpetersaurer Baryt.

429. Wir haben (424.) gesehen, wie man salpetersauren Baryt aus dem natürlich vorkommenden kohlensauren oder schwefelsauren Baryt darstellt. Der salpetersaure Baryt krystallisirt wasserfrei, in regulären Octaëdern; er löst sich in 8 Thln. kaltem und 3 Thln. kochendem Wasser, ist aber in sauren Flüssigkeiten viel weniger löslich, so dass er auf Zusatz von Salpetersäure zu seiner wässerigen Lösung als krystallinisches Pulver sich abscheidet.

Kohlensaurer Baryt.

430. Der kohlensaure Baryt kommt in der Natur im rhombischen System krystallisirt vor, und wird von den Mineralogen **Witherit** genannt; künstlich stellt man ihn durch Zusatz eines kohlensauren Alkalis zu einer Auflösung von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium dar. Der kohlensaure Baryt schmilzt in der Weissglühhitze, und zersetzt sich erst hierauf, indem er seine Kohlensäure verliert. Er ist in Wasser nur sehr wenig löslich, so dass dieses kaum $^1/_{14000}$ aufnimmt; leichter löst er sich in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält.

Verbindungen des Bariums mit Schwefel.

431. Es wurde bereits (425.) angegeben, wie man das Einfach-Schwefelbarium durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle darstellt. Der Rückstand giebt bei der Behandlung mit kochendem Wasser eine gelblich gefärbte Lösung, aus welcher beim Erkalten sich farblose Krystalle abscheiden. Diese sind ein Gemenge von Barythydrat und wasserhaltigem Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium; beim Kochen mit Wasser zerlegt sich nämlich das Einfach-Schwefelbarium in diese beiden Verbindungen nach der Gleichung:

$$2\,BaS + 2\,HO = BaO\,.\,HO + BaS\,.\,HS.$$

Die gelbe Farbe der ursprünglichen Flüssigkeit rührt nur daher, dass sich in der geglühten Masse stets etwas Mehrfach-Schwefelbarium befindet. Diese Verbindungen von Barium mit mehr als 1 Aeq. Schwefel kann man leicht durch Kochen von Schwefel mit Einfach-Schwefelbarium darstellen.

Haloïdsalze des Bariums.

Chlorbarium.

432. Man kennt nur eine Verbindung des Bariums mit Chlor, welche man durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Chlorwasserstoffsäure gelöst erhalten kann. Auch aus dem schwefelsauren Baryt kann man diese Verbindung darstellen, wenn man ihn zuerst durch Glühen mit Kohle in Schwefelbarium verwandelt, und dieses in seiner Lösung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Verdampft man die Lösung, so scheidet sich wasserhaltiges Chlorbarium in rhombischen Krystallen von der Formel $BaCl + 2\,HO$ ab. Es verliert in gelinder Wärme das Wasser und schmilzt in der Rothglühhitze.

Das Chlorbarium löst sich in 2,3 Thln. Wasser von 16° und in 1,3 Thl. siedendem Wasser.

Kennzeichen der Barytsalze.

433. Die Lösung der Barytsalze wird durch Ammoniak nicht gefällt; kohlensaures Ammoniak, sowie die kohlensauren Alkalien schlagen aber unlöslichen kohlensauren Baryt nieder.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze geben mit den Lösungen der Barytsalze einen weissen, in Wasser, verdünnter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure vollständig unlöslichen Niederschlag. Diese Reaction wird gewöhnlich zur Nachweisung der Barytsalze angewendet; es ist aber zu bemerken, dass die Strontian- oder Bleisalze mit Schwefelsäure einen ähnlichen Niederschlag geben. Wir werden später sehen, wie man diese Niederschläge von einander unterscheidet. Die Bleisalze lassen sich augenblicklich von den Barytsalzen dadurch unterscheiden, dass sie durch Schwefelwasserstoff geschwärzt werden, während die Barytsalze farblos bleiben.

Die neutralen Lösungen der Barytsalze werden durch phosphorsaures Natron ($HO . 2NaO . PO_5$) gefällt; die sauer reagirenden geben damit erst auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Barytlösungen geben mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbarium.

Die löslichen Barytsalze färben, in die Weingeistflamme gebracht, dieselbe gelblich-grün.

Strontium.

Aequivalent: Sr = 43,8.

434. Das Strontium*) zeigt in seinen Verbindungen die grösste Uebereinstimmung mit dem Barium, so dass man sie auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Bariumverbindungen darstellt.

*) Der Strontian wurde gleichzeitig von Klaproth und Hope 1793 entdeckt.

Wie der Baryt kommt auch der Strontian in der Natur in Verbindung mit Kohlensäure und mit Schwefelsäure vor. Der kohlensaure Strontian besitzt die Krystallform des Witherits; er wird von den Mineralogen, wegen seines Vorkommens bei Strontian in Schottland, Strontianit genannt, ein Name, der auf das darin enthaltene Metalloxyd übertragen wurde. Der schwefelsaure Strontian ist mit dem Schwerspath isomorph; er führt den Namen Cölestin, weil er häufig blau gefärbt ist.

Das Strontium wird aus dem Strontiumoxyd (Strontian), wie das Barium aus dem Baryt dargestellt.

Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff.

435. Das Strontium bildet mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen, das Strontiumoxyd oder Strontian, SrO, und das Strontiumhyperoxyd, SrO_2.

Der Strontian wird genau wie der Baryt aus dem in der Natur vorkommenden kohlensauren oder schwefelsauren Salz dargestellt. Der beim Glühen des salpetersauren Salzes hinterbleibende Strontian stellt eine poröse, graulich weisse, dem Baryt ähnliche Masse dar.

Der Strontian verbindet sich unter heftiger Wärmeentwickelung mit Wasser; das Hydrat löst sich in Wasser auf, und da es in der Wärme viel leichter löslich ist, als in der Kälte, so scheidet die gesättigte Lösung beim Erkalten viele Krystalle aus. Die Formel derselben ist $SrO + 10HO$. In der Wärme verlieren die Krystalle leicht 9 Aeq. Wasser, aber das letzte Aequivalent geht in der stärksten Hitze unserer Oefen nicht weg.

Das Strontiumhyperoxyd, SrO_2, erhält man durch Zusammenbringen von Wasserstoffhyperoxyd mit einer Lösung von Strontianhydrat in kleinen krystallinischen Blättchen.

Strontiansalze.

Salpetersaurer Strontian.

436. Man stellt ihn wie das entsprechende Barytsalz aus

kohlensaurem oder schwefelsaurem Strontian dar. Er krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grossen, regulären Octaëdern, frei von Krystallwasser. In Wasser löst er sich leicht, nicht in Alkohol. Lässt man ihn bei sehr niedriger Temperatur krystallisiren, so scheidet er sich wasserhaltig und mit monoklinometrischer Krystallform aus; seine Formel ist alsdann: $SrO.NO_5 + 5HO$. Der salpetersaure Strontian wird bei Feuerwerken häufig angewendet, weil er die Flamme verbrennender Stoffe schön purpurroth färbt, was übrigens allen Verbindungen des Strontians mehr oder weniger eigen ist. Zu dem rothen bengalischen Feuer nimmt man 40 Thle. salpetersauren Strontian, 13 Thle. Schwefelblumen, 10 Thle. chlorsaures Kali und 4 Thle. Schwefelantimon.

Kohlensaurer Strontian.

437. Er findet sich in der Natur in rhombischen Krystallen, und kann leicht aus dem salpetersauren Strontian durch doppelte Zersetzung mit kohlensaurem Natron dargestellt werden. In der Weissglühhitze verliert er die Kohlensäure vollständig, ohne vorher, wie der kohlensaure Baryt, zu schmelzen.

Schwefelsaurer Strontian.

438. Der schwefelsaure Strontian kommt häufiger als die übrigen Strontianverbindungen (in rhombischen Krystallen) in der Natur vor. Man kann denselben durch Vermischen der Lösungen eines Strontiansalzes und eines schwefelsauren Salzes als weisses Pulver erhalten. Der schwefelsaure Strontian ist in Wasser nur sehr wenig löslich, aber doch etwas löslicher als der schwefelsaure Baryt; digerirt man schwefelsauren Strontian mit Wasser, so wird die Lösung auf Zusatz von Barytlösung deutlich getrübt.

Haloïdsalze des Strontiums.

Chlorstrontium.

439. Man stellt das Chlorstrontium durch Auflösen von kohlensaurem Strontian oder Schwefelstrontium, welches letztere durch Glühen von schwefelsaurem Strontian mit Kohle erhalten wird, in Chlorwasserstoffsäure dar. Das Salz ist in Wasser sehr leicht

löslich und zerfliesst selbst an der Luft; auch starker Weingeist, worin das Chlorbarium unlöslich ist, löst bedeutende Mengen von Chlorstrontium auf. Man wendet diese Eigenschaft häufig zur Trennung dieser beiden Chlormetalle an. Das krystallisirte Chlorstrontium hat die Formel $SrCl + 6HO$.

Kennzeichen der Strontiansalze.

440. Die Strontiansalze geben in ihren Lösungen mit Ammoniak keinen Niederschlag; kohlensaure Alkalien schlagen dagegen kohlensauren Strontian nieder.

Die Lösungen der Strontiansalze geben auf Zusatz von Schwefelsäure, oder einem schwefelsauren Salz, einen Niederschlag von schwefelsaurem Strontian, der dem aus Barytlösung unter denselben Umständen erhaltenen vollkommen gleicht. Die Strontiansalze unterscheiden sich aber von den Barytsalzen dadurch, dass sie durch eine Auflösung von chromsaurem Kali nicht gefällt werden, während Barytsalze damit in neutralen Lösungen einen gelben Niederschlag geben. Die Barytsalze werden ferner durch Kieselfluorwasserstoff gefällt, Strontiansalze nicht.

Die Strontiansalze färben die Flamme brennender Körper schön purpurroth.

Calcium.

Aequivalent: $Ca = 20{,}0$.

441. Das Calcium ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. Mit Sauerstoff und Kohlensäure verbunden, als kohlensaures Calciumoxyd oder Kalk, bildet es ausgedehnte Schichten in allen geschichteten Gesteinen. In der Form von schwefelsaurem Kalk, als **Gyps**, kommt es gleichfalls in grossen Lagern vor, und in Verbindung mit Kieselsäure bildet es einen Hauptbestandtheil vieler krystallisirten Mineralien. Der Kalk kommt auch in den meisten Gewässern gelöst vor, und geht so in die Pflanzen und Thiere über, in welchen Kalk einen nie fehlenden Bestandtheil ausmacht. Die Schalen der Muscheln sind hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk gebildet, und die Knochen

aller Thiere enthalten viel Kalk in Verbindung mit Phosphorsäure.

Man stellt das Calcium*) durch Zersetzung des glühend geschmolzenen Chlorcalciums mittelst des galvanischen Stroms dar, wobei man es in Form von geschmolzenen Kügelchen erhält. Das Metall besitzt eine hellgelbe Farbe (wie Glockenmetall), einen starken Metallglanz, und zeigt einen hakigen, etwas körnigen Bruch. Es ist sehr dehnbar, lässt sich zu dünnen Platten aushämmern, schneiden und feilen. In trockner Luft hält es sich kurze Zeit, ohne den Glanz zu verlieren; in Berührung mit Wasser entwickelt es heftig Wasserstoffgas und verwandelt sich in Kalkhydrat. In der Glühhitze schmilzt es und verbrennt bei Luftzutritt mit intensiver Lichtentwickelung. Ebenso verbrennt es in Chlor-, Brom- oder Jodgas.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

442. Es giebt zwei Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff, das Calciumoxyd, CaO, gewöhnlich Kalk genannt, und das Calciumhyperoxyd, CaO_2.

Der Kalk wird täglich nicht nur in den Laboratorien, sondern auch in den Gewerben gebraucht; er ist der wesentliche Bestandtheil aller Mörtel.

Man stellt den Kalk durch Glühen von natürlich vorkommendem kohlensaurem Kalk dar. Will man in dem Laboratorium reinen Kalk darstellen, so nimmt man isländischen Kalkspath oder cararischen Marmor, und glüht ihn in einem irdenen Tiegel bei heftigem Schmiedefeuer. Besser noch löst man kohlensauren Kalk in Salpetersäure auf, und digerirt beide so lange, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, kocht hierauf die Flüssigkeit einige Zeit mit Kalk, wodurch alle beigemengten Oxyde, wie Thonerde, Eisenoxyd u. s. w., wenn sie vorhanden sind, gefällt werden, dampft endlich zur Trockne ab und erhitzt den hinterbleibenden salpetersauren Kalk zum Rothglühen.

Der Kalk hinterbleibt beim Glühen des kohlensauren Kalks als eine weisse, amorphe Masse, von der Form der angewendeten

*) Dieses Verfahren zur Darstellung der Metalle wurde zuerst von Bunsen zur Gewinnung von Magnesium angewendet.

Kalksteinstücke; seine Dichtigkeit ist etwa 2,3; er schmeckt kaustisch und bläut die geröthete Lackmustinctur. Er schmilzt nicht in den höchsten Temperaturen unserer Oefen, wohl aber erleidet er in dem Knallgasgebläse eine anfangende Schmelzung.

Der Kalk verbindet sich mit Wasser unter Entwickelung von viel Wärme, wobei ein Theil des Wassers dampfförmig entweicht; dabei kann die Temperatur hoch genug steigen, um die Entzündung des Schiesspulvers zu bewirken. Die grösste Erhitzung findet statt, wenn man zu dem Kalk etwa die Hälfte seines Gewichts an Wasser setzt. Man nennt diese Operation gewöhnlich das Löschen des Kalks, und der mit Wasser verbundene Kalk wird unter dem Namen gelöschter Kalk von dem wasserfreien Kalk, den man Aetzkalk oder gebrannten Kalk nennt, unterschieden. Der Kalk nimmt bei dem Löschen beträchtlich an Volum zu, und wenn man nicht zu viel Wasser zusetzt, bleibt das Kalkhydrat als weisses, weich anzufühlendes Pulver. Setzt man mehr Wasser zu, so erhält man eine dicke teigartige Masse, den Kalkbrei, welche mit mehr Wasser angerührt, eine milchartige Flüssigkeit, die Kalkmilch, giebt.

Das über dem Kalkhydrat stehende Wasser enthält stets eine gewisse Menge von Kalk gelöst und besitzt daher eine stark alkalische Reaction; man nennt es Kalkwasser. Es enthält nicht viel Kalk, denn 1000 Thle. Wasser lösen nur 1 Thl. Kalk auf. Um das in den Laboratorien vielfach angewendete Kalkwasser stets vorräthig zu haben, bringt man in eine grosse Flasche etwas Kalkhydrat, füllt sie mit destillirtem Wasser ganz an und verstopft sie. Man muss das Wasser von Zeit zu Zeit umschütteln, um es ganz mit Kalk zu sättigen. Wenn man Kalkwasser braucht, so nimmt man es mit einem Heber heraus, ohne das am Boden befindliche Kalkhydrat zu bewegen, und ersetzt das weggenommene wieder durch destillirtes Wasser. Das Kalkwasser zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, und die Oberfläche desselben bedeckt sich mit einer weissen Haut von kohlensaurem Kalk. Bei dem Verdampfen des Kalkwassers unter der Glocke der Luftpumpe bilden sich kleine Krystalle von Kalkhydrat, $CaO \cdot HO$.

Der Kalk ist in der Wärme weniger löslich als in der Kälte, so dass in der Kälte gesättigtes Kalkwasser sich beim Kochen trübt. Das Kalkhydrat wird in bedeutender Menge von Zuckerlösung aufgenommen. Das Kalkhydrat verliert beim Glühen alles Wasser, und hinterlässt feinzertheilten Kalk.

Lässt man gebrannten Kalk an der Luft liegen, so zieht er

gleichzeitig Wasser und Kohlensäure an; er zerfällt zu Staub und erhitzt sich dann nicht mehr auf Zusatz von Wasser; man nennt ihn zerfallenen Kalk.

443. Der Kalk wird zur Anfertigung des Mörtels verwendet, in welchem er den wesentlichsten Bestandtheil bildet. Man stellt ihn zu diesem Zweck im Grossen durch Glühen von Kalksteinen (kohlensaurer Kalk) in den sogenannten Kalköfen dar. Man giebt den Kalköfen sehr verschiedene Formen. Fig. 134 stellt einen Kalkofen der einfachsten Art dar.

Fig. 134.

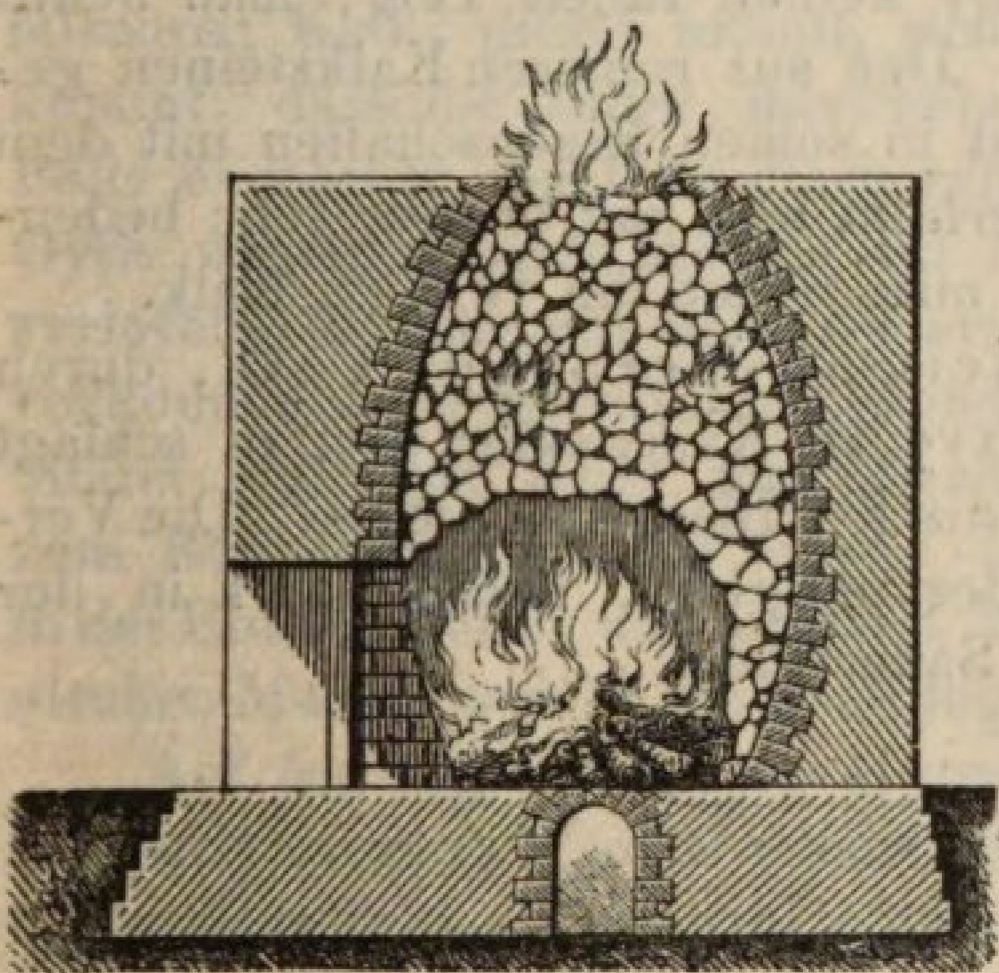
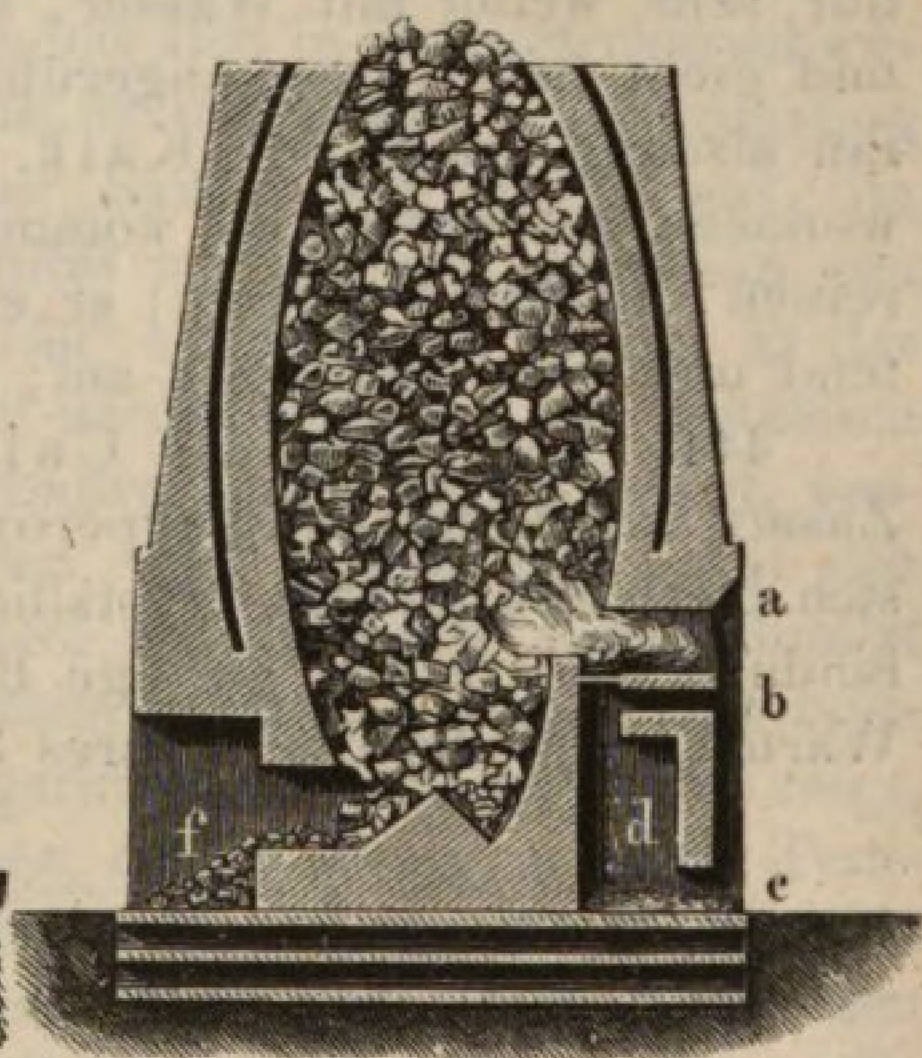


Fig. 135.



Er zeigt einen eiförmigen Feuerraum, der mit feuerfesten Backsteinen ausgemauert ist. Ueber dem Roste oder der Sohle des Ofens baut man zuerst mit den grössten Kalksteinen eine Art Gewölbe, welches die ganze Füllung des Ofens, die man von oben einbringt, zu tragen hat. Ist der Ofen gefüllt, so zündet man unten zuerst Reissig an, später wendet man kräftigeres Brennmaterial an, und unterhält das Feuer etwa 12 Stunden lang, worauf man erkalten lässt und den gebrannten Kalk herausnimmt.

Da bei diesen periodischen Kalköfen durch das Anheizen und Erkalten viel Wärme verloren geht, so wendet man häufig continuirliche Oefen an, welchen man folgende Einrichtung giebt. Der Schachtofen, Fig. 135, wird ganz mit Kalksteinen angefüllt, die durch seitlich angebrachte Heerde erhitzt werden. Diese Heerde befinden sich 6 bis 7′ vom Boden. *d* ist der Aschenfall, den man bei *c* entleert. Die Schüröffnung *a* ist geschlossen, aber durch den Canal *b* tritt die Luft ein. Der gebrannte Kalk wird durch schwach geneigte Oeffnungen an der Sohle des

Schachtes bei *f* herausgezogen, und zum Ersatz desselben neuer Kalkstein oben aufgegeben. In dieser Weise geht das Brennen des Kalks unausgesetzt fort.

Fast alle Kalksteine enthalten mehr oder weniger Magnesia, Eisenoxyd, Quarz, Thon u. s. w., und die Eigenschaften des gebrannten Kalks sind von der Menge und der Natur dieser Beimengungen sehr abhängig. Wenn ein Kalkstein einigermaassen ansehnliche Mengen dieser Stoffe enthält, so ist der durch Brennen daraus dargestellte Kalk in seinen Eigenschaften ziemlich bedeutend von dem reinen Kalk verschieden. Er erhitzt sich nur sehr wenig mit Wasser, schwillt dabei nicht bedeutend auf, und giebt mit Wasser angerührt keinen zähen Teig; man nennt ihn alsdann mageren Kalk. Der aus reineren Kalksteinen gewonnene gebrannte Kalk kommt in seinen Eigenschaften mit dem reinen Kalk nahe überein; er erhitzt sich mit Wasser sehr bedeutend und bläht sich stark auf; man nennt ihn fetten Kalk.

444. Man stellt das Calciumhyperoxyd, CaO_2, durch Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu Kalkwasser dar; es schlägt sich hierbei in Gestalt krystallinischer Blättchen nieder. Die Verbindung besitzt nur geringe Beständigkeit, und verliert in der Wärme leicht die Hälfte ihres Sauerstoffs.

Kalksalze.

Schwefelsaurer Kalk.

445. In der Natur kommt der schwefelsaure Kalk in zwei verschiedenen Formen vor; in wasserfreiem Zustande, $CaO . SO_3$, krystallisirt er rhombisch und wird von den Mineralogen Anhydrit genannt; mit Krystallwasser verbunden, $CaO . SO_3 + 2 HO$, bildet er Krystalle des monoklinometrischen Krystallsystems und wird Gyps genannt.

Der wasserhaltige schwefelsaure Kalk, $CaO . SO_3 + 2 HO$, kommt häufig in wohl ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen vor, welche vor den meisten anderen Mineralien sich durch ihre geringe Härte auszeichnen; man kann sie mit dem Nagel ritzen. Sind die Krystalle klein und verwirrt, so bilden sie weisse oder zuweilen durch Eisenoxyd rothgefärbte Massen; man nennt diese Alabaster.

446. Der schwefelsaure Kalk löst sich in Wasser nur sehr schwer; 1000 Thle. Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 2 Thle. dieses Salzes auf, und in der Wärme wird die Löslichkeit noch kleiner, so dass die in der Kälte gesättigte Lösung beim Kochen sich deutlich trübt.

Beim langsamen Verdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Kalk scheiden sich kleine, glänzende Krystalle aus, welche die Gestalt und die Zusammensetzung des natürlichen Gypses besitzen.

447. Erhitzt man den Gyps auf 120 — 130°, so verliert er sein Wasser vollständig und verwandelt sich in wasserfreien schwefelsauren Kalk; dieser nimmt, wenn er mit Wasser in Berührung kommt, dasselbe unter merklicher Erwärmung wieder auf, im Falle er vorher nicht zu stark erhitzt worden war. Hat man den Gyps dagegen auch nur bis auf 160° erwärmt, so nimmt er das verlorene Wasser nur sehr schwer wieder auf, und der natürlich vorkommende wasserfreie schwefelsaure Kalk, der Anhydrit, verbindet sich gar nicht mit Wasser. Er verhält sich, wie der zum Rothglühen erhitzte Gyps. Der schwefelsaure Kalk schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche die Spaltungsrichtungen des Anhydrits zeigt.

Auf der Eigenschaft des Gypses, das in wenig erhöhter Temperatur verlorene Wasser wieder aufzunehmen, beruht die Anwendung desselben als Mörtel und zum Abformen. Rührt man den entwässerten und feingemahlenen Gyps mit Wasser zu einem dicken Brei an, so sind zu Anfang die Theilchen des schwefelsauren Kalks nur mechanisch mit den Wassertheilchen gemengt; bald verbinden sich beide mit einander zu wasserhaltigem, schwefelsaurem Kalk, und ein Theil des in dem Brei enthaltenen Wassers geht in feste Form über; die einzelnen in dem flüssigen Brei vertheilten Moleküle verbinden sich mit einander und bilden kleine Krystalle, welche sich unter einander verwirren, und so eine zusammenhängende Masse bilden. Giesst man daher den flüssigen Gypsbrei in eine Form, so erfüllt er genau alle Höhlungen derselben und gesteht bald zu einer festen Masse, so dass man nach einiger Zeit die Form auseinandernehmen kann; im Inneren hinterbleibt dann eine Masse von Gyps, welche alle Höhlungen der Form in erhabener Gestalt zeigt. Ueberzieht man in derselben Weise eine aus unregelmässigen Steinen erbaute Mauer mit gebranntem und mit Wasser angerührtem Gyps, so dass alle Höhlungen damit ausgefüllt werden, so kann man eine ebene Fläche darstellen, in welcher man, so lange der Gyps noch nicht erhärtet

ist, beliebige Figuren anbringen kann. Man verwendet ungeheure Mengen von Gyps in dieser Weise zum Ueberziehen der Mauern, Wände, oder Zimmerdecken.

448. Man verfertigt ferner die Abdrücke von Gegenständen, welche man nachbilden will, gewöhnlich aus Gyps; man nimmt zuerst einen hohlen Abdruck und wendet diesen als Form zur Darstellung neuer erhabener Figuren an.

449. Den Stuck, welchen man als Ueberzug der Mauern, Säulen und zur Darstellung verschiedener marmorartigen Ornamente benutzt, erhält man durch Vermischen von gutem Gyps mit einer Leimlösung. Der Gyps wird in einem Ofen gebrannt, fein gemahlen, gesiebt und mit einer Leimlösung angerührt; er gesteht in diesem Falle langsamer als mit reinem Wasser. Um einen weissen Stuck zu erhalten, muss man farblosen Leim, z. B. Fischblase anwenden; zu gefärbten Stucken setzt man Metalloxyde, z. B. Eisenoxydhydrat, Kupferoxydhydrat, Manganoxyd u. s. w., zu. Die gestreiften oder marmorirten Stucke stellt man durch geeignetes Vermischen verschieden gefärbter Sorten dar. Man trägt den angerührten Gyps in Schichten auf die damit zu bekleidenden Flächen und kann, wenn er erhärtet ist, ihnen eine sehr schöne Politur mittheilen.

Kohlensaurer Kalk: $CaO \cdot CO_2$.

450. Der kohlensaure Kalk ist einer der auf der Erde verbreitetsten Körper. Er kommt zuweilen in einzelnen, gut ausgebildeten Krystallen vor, und zeigt alsdann zwei vollkommen verschiedene Formen; es war dies das erste Beispiel von Dimorphismus, welches man genauer kennen lernte. Die gewöhnlichste Form des kohlensauren Kalks ist ein Rhomboëder, oder daraus ableitbare Formen, welche alle solche Spaltungsrichtungen besitzen, dass man leicht ein Rhomboëder aus ihnen darstellen kann. In Island findet man häufig sehr grosse und vollkommen durchsichtige, rhomboëdrische Stücke von kohlensaurem Kalk, welche besonders zu optischen Zwecken häufig angewendet werden. Man nennt sie: isländischer Kalkspath. Die zweite dimorphe Form des kohlensauren Kalks ist ein gerades Prisma mit rechtwinkeliger Basis (rhombisches Krystallsystem); die Mineralogen nennen den in dieser Weise krystallisirten kohlensauren Kalk Arragonit.

451. Viele Quellen enthalten kohlensauren Kalk in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst. Beim Stehen an der Luft verliert dieses Wasser seine Kohlensäure, und in Folge davon schei-

det sich der kohlensaure Kalk ab. Es entstehen hierbei Krusten von kohlensaurem Kalk, welche mit der Zeit eine ansehnliche Ausdehnung erhalten. In der Karlsbader Sprudelquelle bilden sich derartige Ueberzüge in sehr kurzer Zeit; Gegenstände, welche man einige Tage in der Quelle untergetaucht erhält, findet man mit einer dicken Kruste von kohlensaurem Kalk überzogen. In der nämlichen Weise entstehen die kalkhaltigen Stalaktiten, welche von den Wänden vieler Höhlen herunterhängen. Das die Spalten des Gesteins durchdringende Wasser fällt in Tropfen von der oberen Wand der Höhle herunter; jeder Tropfen bleibt, bevor er fällt, eine Zeit lang hängen und scheidet dabei, indem er seine Kohlensäure verliert, kohlensauren Kalk ab. Derselbe Tropfen setzt an dem Boden, nachdem er gefallen ist, abermals kohlensauren Kalk ab, und da sich dies an der nämlichen Stelle fortwährend wiederholt, so entsteht ein von oben herabhängender Stalaktit von kohlensaurem Kalk, sowie ein von dem Boden aus in die Höhe wachsender, welche sich zu vereinigen streben und zuletzt eine zusammenhängende Säule bilden. Der kohlensaure Kalk in diesen Stalaktiten ist, wie man leicht beim Durchschlagen derselben sehen kann, krystallisirt.

452. In dem cararischen Marmor ist der kohlensaure Kalk auch krystallisirt, aber die einzelnen Krystalle sind klein und verwirrt. Die Lager von Kalksteinen, welche man in allen geschichteten Formationen findet, enthalten kohlensauren Kalk von sehr verschiedener Dichte.

Die Muschelschalen, die Eierschalen der Vögel bestehen fast aus reinem kohlensaurem Kalk. Auch in den Knochen der Thiere ist eine ansehnliche Menge davon enthalten.

453. Der kohlensaure Kalk verliert in der Hitze die Kohlensäure, ohne zu schmelzen. Glüht man denselben aber in einem hermetisch verschlossenen Flintenlauf, so verhindert der hohe Druck, der durch das Freiwerden eines Theils der Kohlensäure erzeugt wird, die Zersetzung eines anderen Theils, und dieser schmilzt, ohne sich zu zersetzen. Beim langsamen Erkalten nimmt dieser kohlensaure Kalk krystallinische Textur an, und gleicht alsdann vollkommen dem krystallinischen Kalkstein. Um daher den kohlensauren Kalk durch Glühen von Kohlensäure zu befreien, muss man einen Strom von Luft oder Wasserdampf, wie in den gewöhnlichen Kalköfen, über den erhitzten Kalk streichen lassen.

Der kohlensaure Kalk löst sich in reinem Wasser nicht merk-

lich auf; das mit Kohlensäure beladene Wasser nimmt dagegen eine reichliche Menge davon auf.

Salpetersaurer Kalk: $CaO \cdot NO_5$.

454. Den salpetersauren Kalk stellt man durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Salpetersäure dar: die in der Wärme concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Das Salz zerfliesst an der Luft, und löst sich auch in Alkohol auf.

Phosphorsaurer Kalk.

455. Bei der Behandlung gebrannter Knochen mit Schwefelsäure bildet sich schwefelsaurer Kalk, welcher seiner geringen Löslichkeit halber sich abscheidet, und sogenannter saurer phosphorsaurer Kalk bleibt gelöst. Je nach der Menge der Schwefelsäure ändert sich jedoch das Verhältniss der Phosphorsäure zu Kalk, und durch eine hinreichende Menge von Schwefelsäure kann man der Phosphorsäure allen Kalk entziehen. Nimmt man auf 3 Thle. Knochenasche 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, vermischt nach der Zersetzung mit Wasser, und dampft die Lösung ein, so scheiden sich beim Erkalten Krystallschuppen von saurem phosphorsaurem Kalk, $(CaO \cdot 2\,HO) \cdot PO_5$, ab, welche zerfliesslich sind und sauer schmecken. Wir haben (76.) gesehen, dass man dieses Salz in unreinem Zustande zur Darstellung des Phosphors anwendet.

Setzt man zu der Lösung eines Kalksalzes eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, $(2\,NaO \cdot HO) \cdot PO_5$, so entsteht ein weisser gallertartiger, zuweilen beim Stehen krystallisirender Niederschlag von phosphorsaurem Kalk; die Krystalle besitzen die Formel $(2\,CaO \cdot HO) \cdot PO_5 + 4\,HO$.

Die Knochenasche besteht zu $^4/_5$ aus phosphorsaurem Kalk von der Formel $3\,CaO \cdot PO_5$, und zu $^1/_5$ aus kohlensaurem Kalk. Dieselbe Verbindung von Phosphorsäure mit Kalk erhält man auch durch Zusatz eines Kalksalzes zu einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Phosphorsäure.

Die beiden letzten Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalk sind in Wasser unlöslich, werden aber von sauren Flüssigkeiten, selbst von kohlensäurehaltigem Wasser, leicht aufgenommen.

Der saure phosphorsaure Kalk, $(CaO \cdot 2\,HO) \cdot PO_5$, verliert beim Glühen das Wasser; er schmilzt dabei und verwandelt sich in eine beim Erkalten glasartig erstarrende Masse. Diese

löst sich jetzt nicht mehr in Wasser auf; durch den Verlust von Wasser hat sich die gewöhnliche Phosphorsäure in Metaphosphorsäure umgewandelt, welche von der ersten ganz verschiedene Säure mit Kalk ein unlösliches Salz ($CaO . PO_5$) bildet.

Der phosphorsaure Kalk, $3\,CaO . PO_5$, findet sich auch nicht selten in der Natur, mit wechselnden Mengen von Fluorcalcium und Chlorcalcium in hexagonalen Krystallen, als Apatit.

Unterchlorigsaurer Kalk.

456. Dies ist ein durch seine vielfache Anwendung sehr wichtiges Salz, welches besonders zum Bleichen von Leinwand oder Baumwolle benutzt wird. In reinem Zustande kann man den unterchlorigsauren Kalk durch Zusatz von unterchloriger Säure zu Kalkmilch darstellen; man muss aber hierbei stets einen Ueberschuss von Kalk lassen, weil, sobald die Säure vorherrscht, das unterchlorigsaure Salz in ein Gemenge von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium zerfällt:

$$3\,(CaO . ClO) = CaO . ClO_5 + 2\,CaCl.$$

Im ersten Augenblick färbt die Lösung des unterchlorigsauren Kalks die durch Säure geröthete Lackmustinctur blau, aber sehr bald verschwindet jede Färbung.

Das Chlor ist in der Kälte ohne Einwirkung aut Aetzkalk; leitet man aber Chlor über Kalkhydrat, so bildet sich unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium:

$$2\,CaO + 2\,Cl = CaO . ClO + CaCl.$$

Man muss hierbei stets Kalk im Ueberschuss lassen, weil sonst das überschüssige Chlor auf den schon gebildeten unterchlorigsauren Kalk zersetzend wirken würde; der unterchlorigsaure Kalk zerfällt hierbei, wie oben angegeben, in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium. Diese Umsetzung findet besonders statt, wenn man die Temperatur bedeutend erhöht, sei es durch zu rasches Zuströmen von Chlorgas, oder durch Erwärmen von aussen.

Unter dem Namen Chlorkalk kommt im Handel ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat vor, welches durch unvollständige Sättigung von Kalkhydrat mit Chlorgas in Fabriken bereitet und fast ausschliesslich zum Bleichen angewendet wird.

Durch Behandlung des Chlorkalks, den man auch Bleichkalk nennt, mit Wasser, löst man den unterchlorigsauren Kalk, sowie das Chlorcalcium auf, und das Kalkhydrat bleibt als aufge-

quollene Masse zurück, von welcher man die klare Lösung abgiessen oder abfiltriren kann.

Der unterchlorigsaure Kalk wird von den schwächsten Säuren, selbst von Kohlensäure zersetzt, und er zeigt daher an der Luft den Geruch nach unterchloriger Säure, weil die Kohlensäure der Luft fortwährend zersetzend auf ihn wirkt.

Eine wässerige Lösung von Chlor wirkt auf alle Stoffe, welche Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermögen, oxydirend, wie wir an vielen Beispielen schon gesehen haben. In dieser Weise zerstört die wässerige Lösung des Chlors die Farben der organischen Farbstoffe, indem sie ähnlich wie das Wasserstoffhyperoxyd unter denselben Umständen wirkt. Das Chlor zersetzt nämlich hierbei das Wasser, verbindet sich mit dem Wasserstoff desselben und macht den Sauerstoff frei, welcher in dem Entstehungsmoment sich mit dem organischen Farbstoffe zu einer neuen ungefärbten Verbindung vereinigt. Die auf der Faser der verschiedenen Zeuge durch eine eigenthümliche Verwandtschaft gebundenen Farbstoffe, welche in dieser Verbindung in Wasser und alkalischen Laugen unlöslich sind, gehen in Folge der Oxydation in andere Verbindungen, meist von saurer Natur, über, und lassen sich hierauf durch alkalische Flüssigkeiten der Faser leicht entziehen. Es ist leicht einzusehen, dass 1 Aeq. unterchlorigsaurer Kalk bei Gegenwart einer Säure dieselbe oxydirende oder entfärbende Wirkung äussert, wie 2 Aeq. Chlor oder 2 Aeq. Sauerstoff im Entstehungsmomente. Die freie unterchlorige Säure zerfällt nämlich leicht in 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Chlor, welches letztere durch seine Zersetzung mit Wasser nochmals 1 Aeq. Sauerstoff frei macht, so dass im Ganzen 2 Aeq. Sauerstoff oxydirend wirken können. Da man aber, um 1 Aeq. unterchlorigsauren Kalk zu erhalten, 2 Aeq. Chlor auf 2 Aeq. Kalkhydrat einwirken lassen muss, so besitzt der durch Behandlung von Kalkhydrat mit Chlor erhaltene Chlorkalk dasselbe Entfärbungsvermögen, wie das zu seiner Darstellung verwendete Chlorgas.

Will man ein Zeug entfärben, so tränkt man es zuerst mit einer verdünnten Lösung von Chlorwasserstoffsäure, lässt es hierauf durch ein Bad von Chlorkalk gehen, und behandelt es zuletzt wieder mit einer alkalischen Lauge.

Man wendet den Chlorkalk auch zur Zerstörung von Miasmen oder übel riechenden Stoffen an. Die unterchlorige Säure wird hierbei durch die Kohlensäure der Luft frei gemacht und zerstört, wie das Chlor, die Riechstoffe. Man verfährt hierzu

am zweckmässigsten in der Weise, dass man Leinwand mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalk tränkt und diese in dem Raum aufhängt, in welchem man die Luft reinigen will.

Chlorimetrie.

457. Der käufliche Bleichkalk enthält sehr wechselnde Mengen unterchloriger Säure, weshalb es wichtig ist, den Gehalt an diesem wirksamen Bestandtheil leicht ermitteln zu können. Man kann hierzu sehr verschiedene Methoden anwenden, welche sämmtlich darin übereinkommen, dass man bestimmt, wie viel Sauerstoff eine gewisse Menge des Chlorkalks an leicht oxydirbare Stoffe abzugeben vermag. Sehr einfach gelangt man auf folgende Weise zum Ziel. Man wägt eine gewisse Menge des Chlorkalks (z. B. 5 Gramm) ab, behandelt sie mit Wasser und filtrirt die Lösung von dem Rückstand (Kalkhydrat und kohlensaurer Kalk), den man mit Wasser auswäscht. Die filtrirte Lösung wird auf ein gewisses Volum, z. B. 1000 Cubik-Centimeter verdünnt.

Andererseits bereitet man sich eine Lösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure von bekanntem Gehalt, indem man z. B. 2,970 Gramm arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure löst und hierauf soviel Wasser zusetzt, dass die Mischung 1000 Cubik-Centimeter einnimmt. Man untersucht nun, indem man die Chlorkalklösung aus einer Bürette (Fig. 130) zu 50 Cubik-Centimeter der Lösung der arsenigen Säure bringt, wie viele Cubik-Centimeter der ersteren zur Verwandlung sämmtlicher arsenigen Säure in Arsensäure erforderlich sind. ($AsO_3 + HO + ClO = AsO_5 + HCl$). Um diesen Punkt genau zu erkennen, färbt man die Lösung der arsenigen Säure durch etwas Indigotinctur schwach blau, welche Farbe durch die freie unterchlorige Säure (oder Chlor) alsbald zerstört wird, wenn diese sämmtliche arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt hat.

Man hört, sobald die blaue Färbung verschwunden ist, mit dem Zusatz von Chlorkalklösung auf, und bemerkt die Menge der hierzu verbrauchten Lösung. In obigem Beispiel enthält dieses Volum 0,1065 Gramm wirksames Chlor.

Kieselsaurer Kalk.

457 b. Erhitzt man Gemenge von Quarz und Marmor zum Weissglühen, so erhält man, je nach dem Verhältniss beider Stoffe, geschmolzene oder nur zusammengesinterte Massen, die in Wasser unlöslich sind. Der Wollastonit ist ein Mineral von der Formel $3\,CaO\,.\,2\,SiO_3$. Zwei andere Mineralien,

Datolith und Botryolith, enthalten neben Kieselsäure und Kalk auch Borsäure und Wasser.

Haloïdsalze des Calciums.

Chlorcalcium.

458. Es giebt nur eine Verbindung von Calcium mit Chlor, welche man durch Auflösen von Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure darstellt. Als Nebenproduct gewinnt man das Chlorcalcium in grosser Menge bei der Darstellung des Ammoniaks. Wir haben (116.) gesehen, dass man das Ammoniak in den Fabriken durch Erhitzen von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak mit Kalkhydrat in eisernen Cylindern darstellt, wobei als Rückstand ein Gemenge von Chlorcalcium mit wenig überschüssigem Kalk bleibt. Man behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, worin das Chlorcalcium sich löst und durch Abdampfen und Erkalten der stark concentrirten Flüssigkeit in grossen wasserhaltigen Krystallen, von der Formel $CaCl + 6\,HO$, sich abscheidet. Diese Krystalle sind an der Luft zerfliesslich; sie erzeugen bei ihrer Lösung in Wasser eine bedeutende Kälte, noch mehr aber, wenn man sie mit Schnee oder gestossenem Eis vermischt. Wir haben gesehen (301.), dass hierbei die Temperatur bis -45^0 sinken kann. Das krystallisirte Chlorcalcium schmilzt beim Erwärmen leicht in seinem Krystallwasser; erhitzt man es bis 200^0, so verliert es 4 Aeq. Wasser und hinterlässt eine poröse Masse, welche sehr begierig Wasser aufnimmt und daher zum Trocknen der Gase sehr geeignet ist. In höherer Temperatur verliert das Chlorcalcium sämmtliches Wasser und schmilzt endlich in der Rothglühhitze; man giesst es gewöhnlich auf eine Platte aus, zerbricht die Stücke und hebt sie in wohlverschlossenen Flaschen auf. Man wendet sie in den Laboratorien häufig, sowohl zum Trocknen der Gase an, als auch um flüchtigen Flüssigkeiten das Wasser zu entziehen.

Das wasserfreie Chlorcalcium löst sich in Wasser in sehr bedeutender Meneg und unter Entwickelung von Wärme auf, weil die durch Vereinigung des Chlorcalciums mit Wasser freiwerdende Wärme grösser ist, als die bei der Auflösung des wasserhaltigen Chlorcalcium latent werdende Wärmemenge. Das Chlorcalcium löst sich auch in absolutem Alkohol auf.

Fluorcalcium.

459. Das Fluorcalcium, CaFl, kommt in der Natur sowohl in compacten, verschiedenartig gefärbten Massen, als auch in einzelnen vollkommen ausgebildeten Krystallen — Würfeln, zuweilen mit Octaëderflächen — vor. Die Mineralogen nennen es Flussspath. Das Fluorcalcium zeigt eine eigenthümliche Lichterscheinung: erhitzt man es in gepulvertem Zustand in einem eisernen Gefäss, so leuchtet es noch lange vor der Rothglühhitze, und entwickelt ein in verschiedenen Proben entweder violettes oder grünes Licht.

In den Laboratorien wendet man den Flussspath zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure (109.) an.

Verbindungen des Calciums mit Schwefel und Phosphor.

Schwefelcalcium.

459 b. Glüht man schwefelsauren Kalk in einem Strom von Wasserstoffgas, oder in Berührung mit Kohle, so verliert derselbe allen Sauerstoff und hinterlässt Schwefelcalcium, CaS, als eine weisse erdige Masse. Behandelt man dieses mit kochendem Wasser, so löst sich Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium auf, während Kalkhydrat grösstentheils ungelöst zurückbleibt:

$$2\,(CaS) + 2\,HO = CaS\,.\,HS + CaO\,.\,HO.$$

Dieselbe Verbindung erhält man beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung desselben zeigt die Eigenschaft, die Haare in eine weiche gallertartige Masse zu verwandeln, welche leicht von der Haut abgestrichen werden kann. Das sogenannte Rhusma, welches orientalische Völker zur Entfernung von Bart- oder Kopfhaaren anwenden, ist eine salbenartige Mischung von Auripigment und Kalkhydrat, worin das Schwefelcalcium der wirksame Bestandtheil ist.

Kalkhydrat und Schwefel liefern beim Erhitzen für sich oder mit Wasser entsprechende Producte, wie Kalihydrat und Schwefel (Kalkschwefelleber) (378.). Die gelbrothe Lösung, welche man durch Kochen von Schwefel mit Kalkhydrat und Wasser erhält,

wird häufig statt der entsprechenden Kalilösung zur Darstellung von Schwefelmilch angewendet. Sie enthält, bei Anwendung einer hinreichenden Menge von Schwefel, Fünffach-Schwefelcalcium, CaS_5, neben unterschwefeligsaurem Kalk gelöst.

Phosphorcalcium.

459 c. Wir haben schon (118.) beschrieben, auf welche Weise man aus Phosphor und Kalk bei der Glühhitze Phosphorcalcium erhalten kann. Der chemische Vorgang hierbei geschieht nach der Gleichung: $14\,CaO + 7\,P = 5\,(Ca_2P) + 2\,(2\,CaO\,.\,PO_5)$. Es bildet sich also hierbei gleichzeitig pyrophosphorsaurer Kalk, der mit dem Phosphorcalcium gemengt bleibt. Auf Zusatz von Wasser wird letzteres in flüssigen Phosphorwasserstoff und Kalkhydrat verwandelt:

$$Ca_2P + 4\,HO = 2\,(HO\,.\,CaO) + PH_2.$$

Der flüssige Phosphorwasserstoff zerfällt indessen grossentheils in Phosphorwasserstoffgas und festen Phosphorwasserstoff, $5\,(PH_2) = 3\,PH_3 + P_2H$. Vollständig geschieht diese Zersetzung bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

Kennzeichen der Kalksalze.

460. Die Kalksalze werden von Ammoniak nicht gefällt, kohlensaure Alkalien geben mit ihnen einen Niederschlag.

Setzt man Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz zu einer sehr verdünnten Lösung eines Kalksalzes, so entsteht kein Niederschlag; unter denselben Verhältnissen würde in Baryt- oder Strontianlösungen ein Niederschlag gebildet werden. Die concentrirtere Lösung der Kalksalze giebt auf Zusatz von Schwefelsäure eine Fällung, welche nach einiger Zeit sich in kleine krystallinische Blättchen verwandelt, wie man unter der Loupe leicht sehen kann.

Die Kalksalze geben mit Oxalsäure oder oxalsauren Salzen einen körnigen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich nur schwierig in überschüssiger Säure auflöst. Man wendet diese Eigenschaft nicht nur zur Entdeckung des Kalks bei der chemischen Analyse, sondern auch zur Entfernung desselben aus Lösungen an.

Von Baryt und Strontiansalzen kann man die Kalksalze leicht dadurch unterscheiden, dass die mit Schwefelsäure versetzte und hierauf mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit oxalsauren Salzen noch einen Niederschlag giebt. Lösliche Kalksalze färben, wenn man sie in die Weingeistflamme bringt, dieselbe gelbroth.

Magnesium.

Aequivalent: Mg = 12,0.

461. Man stellt das Magnesium *) durch Glühen des Chlormagnesiums mit Kalium oder Natrium dar. In eine Glasröhre legt man einige Stücke von Kalium, und über diese Stücke von Chlormagnesium, die man durch Kohlen erhitzt, bis sie zu schmelzen anfangen, worauf man durch gelindes Neigen der Röhre das geschmolzene Kalium damit in Berührung bringt. Die Zersetzung findet unter lebhaftem Erglühen statt; das Chlor vereinigt sich mit dem Kalium, das Magnesium wird frei und schmilzt zu kleinen Kugeln zusammen. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit möglichst kaltem Wasser, wobei das Chlorkalium und das unzersetzte Chlormagnesium sich lösen und das Magnesium zurückbleibt.

In grösseren Stücken erhält man das Magnesium, wenn man in einem Porcellantiegel Chlormagnesium zum Schmelzen erhitzt, und einen kräftigen galvanischen Strom einleitet. Zur Darstellung des Magnesiums auf elektrolytischem Wege erhitzt man Chlormagnesium in einem Porcellantiegel, der durch ein eingesetztes Stück Porcellan oben in zwei Theile getheilt ist, zum Schmelzen (Fig. 136), und bringt in beide Abtheilungen die aus Gaskohle gefeilten Polenden einer starken Volta'schen Säule. Man giebt dem

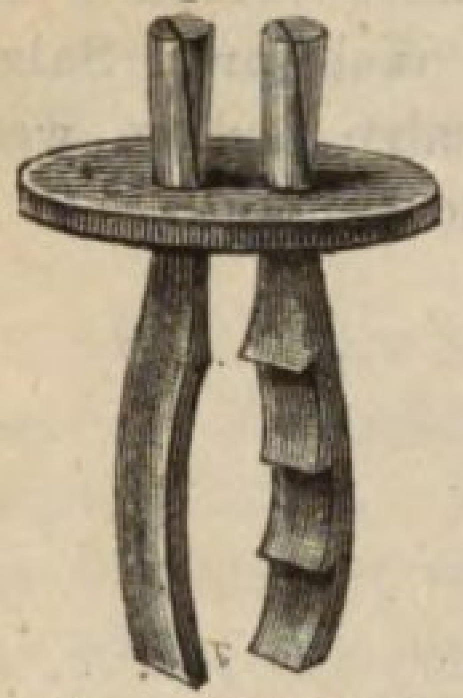
Fig. 136.



*) Bussy hat das Magnesium mittelst Kalium zuerst dargestellt. Bunsen hat zuerst das Magnesium auf elektrolytischem Wege gewonnen.

negativen Pol zweckmässig die in Fig. 137 dargestellte Form,

Fig. 137.



weil an den Einschnitten das abgeschiedene Magnesium leicht sich befestigt und am Aufsteigen an die Oberfläche gehindert ist. Der Tiegel wird während des Versuchs mit dem Deckel geschlossen, in welchen die als Pole dienenden Kohlenstücke eingepasst sind.

Das Magnesium besitzt die Farbe und den Glanz des Silbers, es lässt sich hämmern und feilen. Sein specif. Gewicht ist 1,743 bei 5°. An der Luft oxydirt es sich weniger leicht, als die vorhergehenden Metalle, und zersetzt kaltes Wasser nicht merklich; über 30° fängt es an aus Wasser Wasserstoff zu entwickeln, bei 100° ist diese Zersetzung sehr lebhaft. In der Rothglühhitze verbrennt es im Sauerstoffgas oder in der Luft unter lebhafter Lichtentwickelung; auch im Chlorgas erglüht es.

Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff.

462. Man kennt nur eine Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff, MgO, welche man **Magnesia** (Bittererde) nennt.

Man stellt die Magnesia durch Glühen von basisch kohlensaurer Magnesia, der *Magnesia alba* der Apotheker, dar. Da die kohlensaure Magnesia ein sehr leichtes und lockeres Pulver ist, so zeigt auch die daraus bereitete Magnesia diese Eigenschaft; um ein nur kleines Gewicht davon zu haben, muss man daher ein schon bedeutendes Volum nehmen. Es ist dies ein, bei manchen Operationen, besonders solchen auf trocknem Weg, bei welchen man nur Gefässe von geringer Ausdehnung anwenden kann, hindernder Umstand; für diese Fälle stellt man die Magnesia durch Glühen aus salpetersaurer Magnesia dar, wodurch man ein viel dichteres Oxyd erhält.

Die Magnesia ist ein weisses, in den höchsten durch unsere Oefen erreichbaren Temperaturen unschmelzbares Pulver. Stark geglüht, ist sie dichter und hat ein specif. Gewicht von 3,644. Sie löst sich nur wenig in Wasser, denn 1 Thl. braucht etwa 50,000 Thle. Wasser zur Auflösung; diese Löslichkeit reicht aber aus, um die rothe Lackmustinctur blau zu färben. Die Magnesia ist eine starke Basis, welche die Säuren vollkommen sättigt; sie

wird durch Kalk aus ihren Salzen gefällt, hauptsächlich wohl, weil sie weniger als Kalk in Wasser löslich ist.

Die wasserfreie Magnesia erhitzt sich nicht merklich mit Wasser, aber sie verbindet sich allmälig damit zu Magnesiahydrat, $MgO + HO$, welches in der Wärme leicht wieder in Magnesia übergeführt werden kann. Dasselbe Hydrat fällt auf Zusatz von Kalilauge aus der Lösung der Magnesiasalze nieder.

Die Magnesia ist ein bei Vergiftungen mit arseniger Säure sehr wirksames Gegenmittel; sie verbindet sich mit der arsenigen Säure zu einer unlöslichen Verbindung, welche weiter keine giftige Wirkung äussert. Man wendet hierbei zweckmässig schwach geglühte Magnesia an, oder besser noch Magnesiahydrat; sie lässt sich hierzu nicht durch kohlensaure Magnesia ersetzen.

Magnesiasalze.

Schwefelsaure Magnesia.

463. Die schwefelsaure Magnesia kommt in mehreren Mineralwässern, namentlich denen von Epsom in England, Sedlitz, Seidschütz und Püllna in Böhmen vor, welche in Folge ihres Gehalts an schwefelsaurer Magnesia abführend wirken.

Man kann die schwefelsaure Magnesia, gewöhnlich **Bittersalz** genannt, durch Behandlung der natürlich vorkommenden kohlensauren Magnesia oder sehr magnesiareicher Kalksteine, z. B. Dolomit, mit Schwefelsäure darstellen, wobei sich sehr schwerlöslicher schwefelsaurer Kalk und leicht lösliche schwefelsaure Magnesia bilden. Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in Prismen des rhombischen Krystallsystems, welche nach der Formel $MgO \cdot SO_3 + 7\,HO$ zusammengesetzt sind. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf 150° 6 Aeq. Krystallwasser; das letzte Aequivalent Wasser wird schwierig bei 210°, schnell beim Glühen ausgetrieben.

In den Mutterlaugen vieler Salzsoolen ist ferner häufig eine beträchtliche Menge von schwefelsaurer Magnesia enthalten, so dass diese leicht und zu wohlfeilem Preise alles in der Medicin angewendete Bittersalz liefern können.

Die schwefelsaure Magnesia bildet mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd, weniger leicht mit schwefelsaurem Natron,

Doppelsalze, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten, z. B. $KO . SO_3 + MgO . SO_3 + 6 HO$. Diese monoklinometrisch krystallisirten Salze verlieren bei 150° leicht sämmtliches Wasser; man kann daher annehmen, dass das in den Bittersalzkrystallen enthaltene siebente Aequivalent Wasser, welches stärker gebunden ist, in diesen Doppelsalzen nicht vorhanden, sondern durch schwefelsaures Kali oder Ammoniumoxyd ersetzt ist, weshalb man dasselbe Halhydratwasser genannt hat.

Das schwefelsaure Magnesia-Kali krystallisirt aus der Mutterlauge des Meerwassers und einzelner Salzsoolen.

Kohlensaure Magnesia.

464. Die kohlensaure Magnesia kommt in der Natur am häufigsten in compacten Massen, zuweilen auch (als Magnesit) in Rhomboëdern krystallisirt vor; sie findet sich ferner mit kohlensaurem Kalk zusammen, da sie mit demselben isomorph ist; fast alle Kalksteine enthalten eine gewisse Menge von Magnesia. Der Dolomit der Mineralogen, welcher in verschiedenen Gegenden, namentlich in den Alpen, in ausgedehnten Schichten vorkommt, ist ein nach der Formel $CaO . CO_2 + MgO . CO_2$ zusammengesetztes Doppelsalz.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in der Lösung der Magnesiasalze einen weissen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher ausser Magnesia und Kohlensäure auch Wasser enthält, und zwar in dem Verhältniss, dass er als eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat betrachtet werden kann. Das Verhältniss, in welchem diese beiden Verbindungen vereinigt sind, wechselt sehr nach der Menge des angewendeten kohlensauren Alkalis, dem Zustande der Concentration und der Temperatur der Lösungen. Man stellt diese Verbindung im Grossen dar und nennt sie in den Apotheken *Magnesia alba*. Sie enthält gewöhnlich auf $5 MgO \cdot 4 CO_2$. Sie wird so locker als möglich zu erhalten gesucht, was am besten durch Vermischen verdünnter und warmer Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Natron gelingt. Man filtrirt die Flüssigkeit durch rechtwinkelige hölzerne Kasten, welche mit Leinwand ausgekleidet sind, wodurch der Niederschlag zurückgehalten wird; der Rückstand wird ausgewaschen, getrocknet und in viereckigen sehr lockeren Stücken in den Handel gebracht.

Doppelsalze von kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak werden durch Digestion von *Magnesia alba* mit sauren kohlensauren Alkalien erhalten.

Phosphorsaure Magnesia.

465. Durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Phosphorsäure erhält man beim Verdunsten Krystalle von gewöhnlich phosphorsaurer Magnesia: $(2 MgO . HO) . PO_5 + 14 HO$, welche in etwa 320 Theilen kaltem Wasser löslich sind. Dieselbe Verbindung fällt beim Vermischen der concentrirten Lösung von phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia nieder. Die Phosphorsäure bildet mit Magnesia und Ammoniak ein sehr schwerlösliches Doppelsalz, das man durch Vermischen einer Magnesialösung mit phosphorsaurem Ammoniak als weissen Niederschlag erhält, der in Wasser nur wenig löslich, in verdünntem Ammoniak aber ganz unlöslich ist. Die Formel desselben ist $(NH_4O . 2 MgO) . PO_5 + 12 HO$. Die 3 Aeq. Wasser der gewöhnlichen Phosphorsäure sind darin durch 2 Aeq. Magnesia und 1 Aeq. Ammoniumoxyd ersetzt. Dieses Doppelsalz ist besonders dadurch wichtig, dass man in dieser Form die Magnesia sowohl, als auch die Phosphorsäure bei der chemischen Analyse aus Flüssigkeiten abscheidet. Die Magnesialösungen werden mit Salmiak und Ammoniak versetzt, wodurch kein Niederschlag entsteht (468.), und hierauf das phosphorsaure Salz zugefügt; nach einiger Zeit hat sich der Niederschlag vollständig abgeschieden; man wäscht ihn mit Wasser aus, das mit Ammoniak versetzt wurde. Dasselbe Doppelsalz kommt zuweilen in dem Thierkörper vor, und manche Darmsteine und Harnsteine bestehen daraus. Ein entsprechend zusammengesetztes Doppelsalz bildet die Arsensäure mit Magnesia und Ammoniak $(NH_4O . 2 MgO) AsO_5 + 12 HO$, welches ebenso schwerlöslich ist.

Borsaure Magnesia.

465 b. Beim Kochen der gemengten Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und Borax entsteht ein Niederschlag $(3 MgO . BoO_3 + 9 HO)$, der beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder auflöst. Bei längerem Stehenlassen in der Kälte scheiden sich häufig harte Krystallnadeln $MgO . BoO_3 + 8 HO$ ab. Der **Boracit**, ein in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirtes Mineral, ist nach der Formel $3 MgO . 4 BoO_3$ zusammengesetzt.

Kieselsaure Magnesia.

466. In der Natur kommt kieselsaure Magnesia, hauptsächlich in Verbindung mit Wasser, zuweilen in ganzen Lagern vor.

Der Meerschaum und der Talk sind kieselsaure Magnesia, $MgO . SiO_3$, in Verbindung mit Wasser, und der Serpentin ist eine aus kieselsaurer Magnesia und Magnesiahydrat bestehende Verbindung, $2 (3 MgO . 2 SiO_3) + 3 (MgO . 2 HO)$.

Viele Mineralien, wie Augit (Pyroxen), Hornblende, Asbest, Olivin enthalten neben kieselsaurer Magnesia noch kieselsauren Kalk und mehr oder weniger Eisenoxydul. Man giebt denselben gewöhnlich folgende Formeln:

Augit $3 \left\{\begin{matrix} MgO \\ CaO \end{matrix}\right\} . 2 SiO_3$,

Hornblende } $3 MgO . 2 SiO_3 + CaO . SiO_3$,
Asbest }

Olivin $3 \left\{\begin{matrix} MgO \\ FeO \end{matrix}\right\} . SiO_3$.

Haloïdsalze des Magnesiums.

Chlormagnesium.

467. Durch Behandlung von kohlensaurer Magnesia mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Chlormagnesium in Lösung, aus welcher man durch starkes Abdampfen und Erkalten Krystalle von wasserhaltigem Chlormagnesium, $MgCl + 6 HO$, erhält. Dampft man dagegen zur Trockne ab, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, und man erhält einen Rückstand von Magnesia. Hinsichtlich dieser Zersetzung nähert sich die Magnesia den eigentlichen Erden, bei welchen sie gleichfalls stattfindet. Will man trocknes Chlormagnesium darstellen, so versetzt man die Lösung von Chlormagnesium mit Salmiak, dampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand, eine Verbindung von Chlormagnesium mit Chlorammonium, im Platintiegel über der Spirituslampe zum Rothglühen. Durch die Vereinigung mit Salmiak hat das Chlormagnesium so viel Beständigkeit erlangt, dass es sich von Wasser befreien lässt, ohne zuvor durch dieses in Chlorwasserstoffsäure und Magnesia zersetzt zu werden. Das trockne Doppelsalz wird beim Glühen zerlegt, indem der Salmiak sich verflüchtigt, und das Chlormagnesium hinterbleibt als geschmolzene Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wir haben (461.) gesehen, dass das Chlormagnesium zur Darstellung des metallischen Magnesiums verwendet wird.

Kennzeichen der Magnesiasalze.

468. Die Magnesiasalze geben mit den kohlensauren Alkalien einen weissen, gallertartigen Niederschlag.

Giesst man zu der Lösung eines Magnesiasalzes, welche weder überschüssige Säure, noch Ammoniaksalze enthält, wässeriges Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag. Baryt-, Strontian- und Kalksalze geben unter denselben Umständen keine Fällung. Enthält aber die Magnesialösung eine hinlängliche Menge irgend eines Ammoniaksalzes, so wird die Lösung durch Ammoniak nicht getrübt, weil das Magnesiasalz mit Ammoniaksalzen ein durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz bildet. Auch durch kohlensaures Ammoniak wird in dieser Lösung kein Niederschlag hervorgebracht. (Unterschied von Baryt, Strontian, Kalk.) Auch wenn die Lösung einen grossen Ueberschuss von Säure enthält, entsteht kein Niederschlag, weil das zuerst zugefügte Ammoniak in diesem Falle eine hinreichende Menge von Ammoniaksalz liefert, um das durch Ammoniak nicht zersetzbare Doppelsalz mit dem Magnesiasalz zu bilden. In ähnlicher Weise entsteht auch in der Lösung neutraler Magnesiasalze, auf Zusatz von Ammoniak, dieselbe Doppelverbindung; indem ein Theil der Magnesia abgeschieden und gefällt wird, tritt Ammoniak an die Stelle desselben, und das gebildete Ammoniaksalz verhindert die Fällung eines entsprechenden Theils der Magnesia, so dass nur ein Theil derselben durch Ammoniak niedergeschlagen wird.

Die Magnesiasalze geben mit Kalkwasser einen Niederschlag.

Sie erzeugen mit den schwefelsauren oder oxalsauren Alkalien keinen Niederschlag und lassen sich hierdurch leicht von den Kalk-, Baryt- und Strontiansalzen unterscheiden.

Glas.

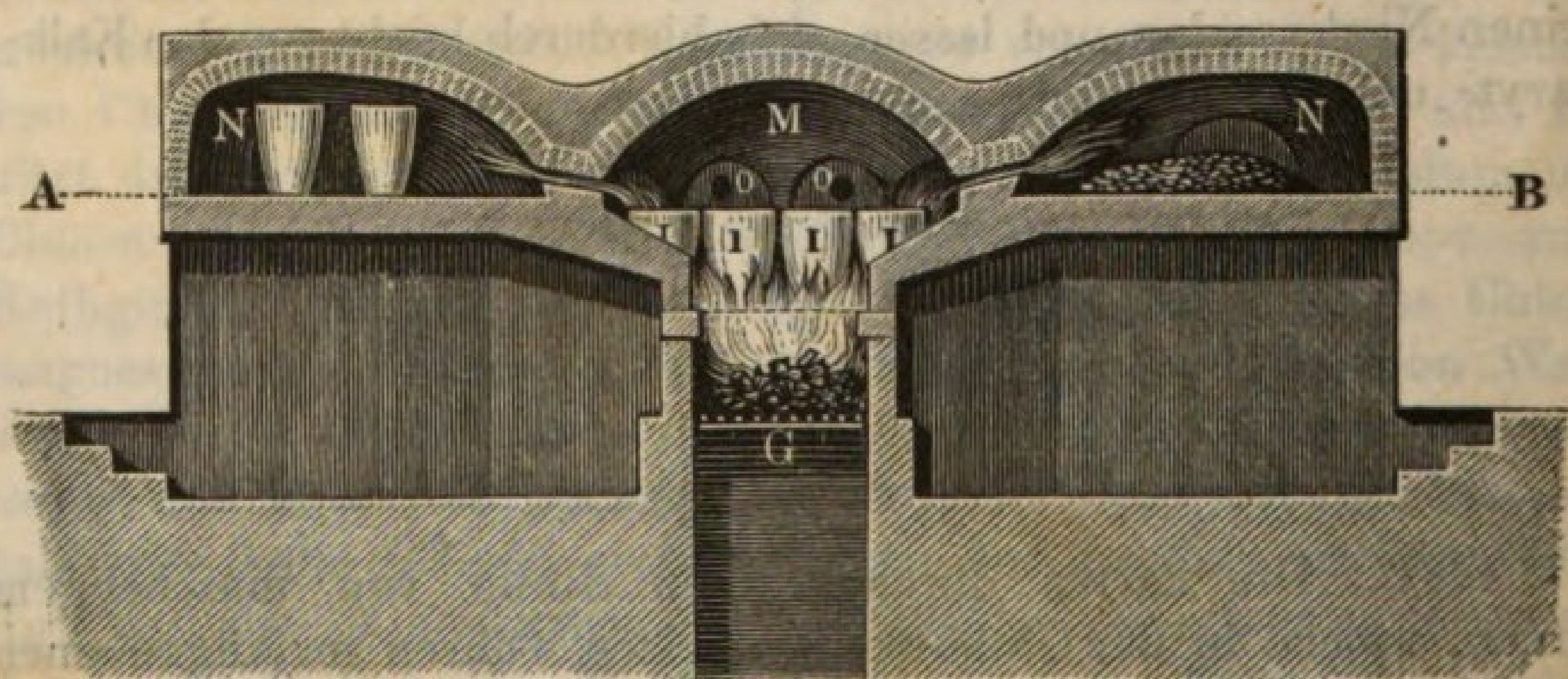
468b. Die harten durchsichtigen Stoffe von muscheligem Bruch, welche in der Glühhitze schmelzen, führen im Allgemeinen den Namen Glas. Das gewöhnliche Glas besteht wesentlich aus kieselsauren Alkalien (Kali, Natron), mit kieselsauren Erdalkalien (Kalk, Magnesia) in sehr wechselnden Verhältnissen verbunden.

Manche Gläser enthalten noch andere Metalloxyde; das Krystallglas z. B. enthält auch kieselsaures Bleioxyd.

Das Glas wird durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure (Quarz, Sand), Alkalien (Pottasche, Soda) und Erdalkalien (Marmor, Kreide, Kalkstein) dargestellt; soll es noch andere Metalloxyde enthalten, so setzt man sie zu. In der Glühhitze findet die Verbindung statt, und es entsteht eine farblose, flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade von Weichheit durchläuft, so dass sie sich giessen, oder halberstarrt in jede beliebige Form (z. B. durch Blasen) bringen lässt. Beim Erkalten behält das Glas seine Gestalt und Durchsichtigkeit, wird weder von Alkalien noch von Säuren angegriffen und eignet sich daher zu vielen Anwendungen. Die Farbe des Glases rührt stets von schweren Metalloxyden her, welche (z. B. Eisen) oft als Verunreinigungen in den angewendeten Materialien enthalten waren. Es ist nicht einerlei, welches Alkali und wie viel davon in den Gläsern enthalten ist; Kaliglas ist unter sonst gleichen Umständen weniger gefärbt, härter und schwerer schmelzbar als Natronglas. Je mehr Alkalien ein Glas enthält, um so leichter schmilzt es, und um so mehr wird es von Alkalien und Säuren angegriffen. Ebenso ist das Verhältniss von Kieselsäure und Kalk von Einfluss, obwohl man Mischungen davon fast in jedem Verhältniss zu Glas schmelzen kann.

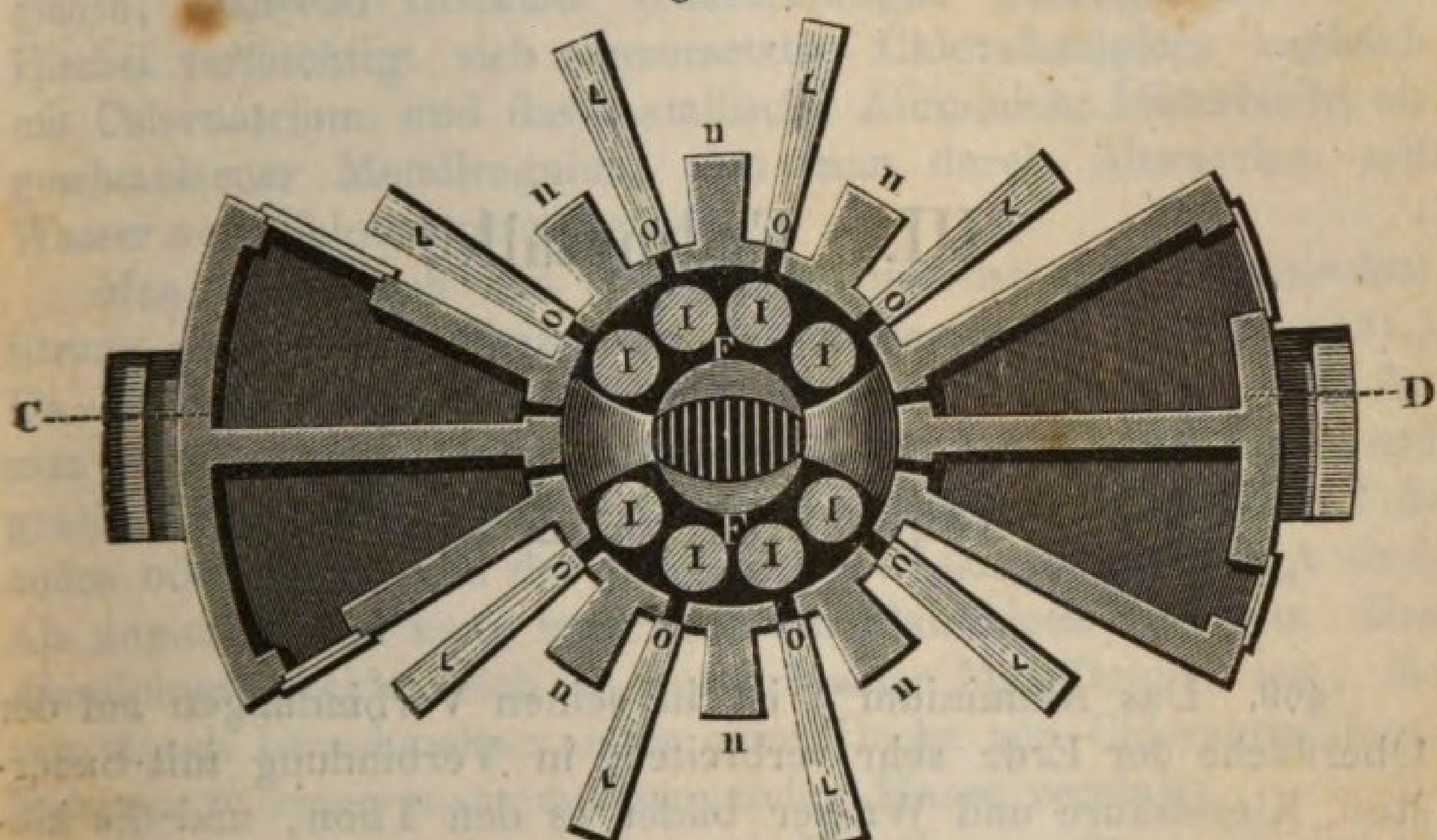
Die zur Fabrikation des Glases bestimmten Materialien werden innig gemischt, gewöhnlich erst einige Zeit einer so starken Wärme ausgesetzt, dass sie zusammensintern (gefrittet), und erst hierauf in zum Schmelzen bestimmten Glashäfen erhitzt. Fig. 138

Fig. 138.



giebt den Durchschnitt eines Glasofens und Fig. 139 den Grundriss desselben nach der Linie *AB*. Man sieht, wie die Flamme

Fig. 139.



des auf dem Rost *G* verbrennenden Brennmaterials die 8 Glashäfen *I* in dem Gewölbe *M* umspült, hierauf in die seitlichen Räume *NN* tritt, worin das Fritten und Trocknen der Materialien vorgenommen wird, und zuletzt durch Seitenöffnungen entweicht. Die in den Glashäfen glühend geschmolzene Masse wird durch die Oeffnungen *o* des Ofens, welche durch die Schirmwände *n* getrennt sind, herausgenommen, und von dem auf der hölzernen Brücke *L* stehenden Arbeiter durch einfache Manipulationen in die geeigneten Formen gebracht.

III. Erdmetalle.

Aluminium.

Aequivalent: Al = 13,7.

469. Das Aluminium*) ist in seinen Verbindungen auf der Oberfläche der Erde sehr verbreitet; in Verbindung mit Sauerstoff, Kieselsäure und Wasser bildet es den Thon, und die kieselsaure Alaunerde ist ein wesentlicher Bestandtheil zahlreicher Mineralien, z. B. des Feldspaths und Glimmers, welche den Granit und überhaupt die Urgebirge zusammensetzen. Der Name des Metalls ist von Alaun (Alumen), einem seit langer Zeit angewendeten Doppelsalz von schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali, abgeleitet.

Man stellt das Aluminium durch Zersetzung des wasserfreien Chloraluminiums mit Kalium dar. Man bringt auf den Boden eines Porcellantiegels einige Kaliumkugeln, legt ein gleiches Volum Chloraluminium darüber, bindet den Deckel mit Draht fest und erhitzt anfangs gelinde; es tritt bald eine heftige Feuerentwickelung ein, worauf man stärker erhitzt. Das Chlorkalium entfernt man durch Auslaugen mit kaltem Wasser und erhält dann ein graues Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Um das Aluminium in compacten Massen darzustellen, bringt man in eine weite Glasröhre Chloraluminium, das man auf beiden Seiten mit zwei Asbestpfropfen zusammenhält, und führt auf mehreren Porcellanschiffchen trocknes Natrium in die Röhre, durch welche man einen Strom von trocknem Wasserstoffgas leitet. Man erhitzt das Natrium zum Schmelzen und leitet die durch Erhitzen des Chloraluminiums entwickelten Dämpfe darüber, wobei die Zer-

*) Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler dargestellt.

setzung unter heftigem Erglühen erfolgt. Nach beendigter Zersetzung nimmt man die Porcellanschiffchen aus der Röhre, bringt sie in eine Porcellanröhre und erhitzt sie darin zum starken Rothglühen, während trocknes Wasserstoffgas durchgeleitet wird. Hierbei verflüchtigt sich unzersetztes Chloraluminium zugleich mit Chlornatrium, und das metallische Aluminium hinterbleibt als geschmolzener Metallregulus, den man durch Abwaschen mit Wasser von Chlornatrium befreit.

Man kann auch das Aluminium mittelst des galvanischen Stroms auf dieselbe Weise wie das Magnesium darstellen (461.) Da das Chloraluminium für sich leicht flüchtig ist, so schmilzt man es mit Chlornatrium zusammen und leitet in die glühend geschmolzene Masse den galvanischen Strom, wobei beide Polenden oder wenigstens das positive aus Gaskohle angefertigt sind. Als negativen Pol kann man auch ein Platinblech benutzen. Das Aluminium scheidet sich in Form kleiner Metallkugeln aus, die man durch Umschmelzen unter einer Decke von Chloraluminium-Natrium zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt.

Das Aluminium ist ein weisses Metall von etwas bläulichem Schein, wenn man es mit Silber vergleicht; es ist äusserst dehnbar und lässt sich in sehr dünne Platten schlagen oder feine Drähte ziehen; es lässt sich feilen. Beim Erstarren aus dem geschmolzenen Zustand krystallisirt es. Sein specif. Gewicht ist 2,56. Es schmilzt in der Rothglühhitze leichter als Silber, aber schwerer als Zink. An der Luft oxydirt es sich weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen. Mit Kohlenstoff und Kiesel bildet es, ähnlich wie das Eisen, graue, brüchige, leicht krystallisirbare Verbindungen.

Das pulverförmige Aluminium, wie man es durch Zersetzung von Chloraluminium mit Kalium oder Natrium erhält, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber langsam bei der Kochhitze. Das compacte Aluminium wird selbst in der Rothglühhitze von Wasserdampf nur allmälig oxydirt. Von verdünnten Säuren wird es nur wenig angegriffen, ausgenommen von Chlorwasserstoffsäure, die das Metall leicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Kalte Salpetersäure ist ohne bemerkliche Wirkung auf das Metall, kochende löst es langsam auf; beim Erwärmen mit Kalilauge löst es sich gleichfalls unter Entwickelung von Wasserstoff, was daher rührt, dass das Aluminiumoxyd mit den Basen Verbindungen einzugehen vermag.

Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff.

470. Es giebt nur eine Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff: die Alaunerde, Al_2O_3, auch Thonerde genannt. Um sie darzustellen, fällt man eine Alaunlösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak, wäscht den weissen gallertartigen Niederschlag mit kochendem Wasser gut aus, trocknet und glüht ihn; er verliert hierbei das Wasser und hinterlässt reine Alaunerde. Noch einfacher erhält man Thonerde durch Glühen von Ammoniakalaun; man muss hierbei aber eine möglichst starke Hitze anwenden, trotzdem enthält der Rückstand oft noch etwas Schwefelsäure. Die Alaunerde ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Ist sie nicht bis zum Rothglühen erhitzt worden, so löst sie sich leicht in den Lösungen von Kali, Natron, Baryt oder Strontian auf, und in geringer Menge sogar in concentrirtem Ammoniak. Die Alaunerde spielt in diesem Falle wahrhaft die Rolle einer Säure, und mehrere dieser Verbindungen lassen sich in Krystallen darstellen. Der in regulären Octaëdern krystallisirte Spinell ist ein Mineral von der Zusammensetzung $MgO . Al_2O_3$. Die Alaunerde löst sich auch in Säuren auf und bildet Salze, welche sämmtlich saure Reaction besitzen. Die geglühte Alaunerde löst sich in wässerigen Alkalien oder Säuren nur schwierig auf; erhitzt man sie aber mit den Alkalien zum Rothglühen, so vereinigt sie sich damit in allen Fällen.

Die Alaunerde kommt in der Natur in hexagonalen Formen krystallisirt vor und bildet, wenn sie schön gefärbt ist, sehr kostbare Edelsteine, welche, je nach ihrer Farbe, verschiedene Namen erhalten. Die natürlich vorkommende, blau gefärbte Thonerde heisst Sapphir, die roth gefärbte Rubin. Die Farben rühren von geringen Mengen beigemengter Metalloxyde her. Die undurchsichtige natürliche Thonerde hat den Namen Korund erhalten; sie ist nach dem Diamant der härteste aller bekannten Stoffe, und man wendet sie daher zum Poliren des Glases und der Edelsteine an. Der hierzu benutzte Korund führt den Namen Smirgel.

Die Alaunerde hat ein ziemlich hohes specif. Gewicht, nämlich 3,9.

Die Alaunerde ist bei der in unseren Oefen erreichbaren Hitze unschmelzbar; im Knallgasgebläse schmilzt sie dagegen zu einer farblosen und durchsichtigen Kugel, welche beim Erkal-

ten häufig krystallinische Textur annimmt. Um diese künstlich geschmolzene Alaunerde darzustellen, braucht man nur gewöhnlichen Kalialaun im Knallgasgebläse zu erhitzen, nachdem er vorher in der Wärme entwässert wurde. Die schwefelsaure Alaunerde wird zersetzt, und das schwefelsaure Kali verflüchtigt sich sogar in dieser hohen Temperatur, so dass nur Alaunerde zurückbleibt, welche, wenn die Hitze hoch genug ist, schmilzt. Setzt man dem Alaun ein wenig chromsaures Kali zu, so färbt sich die geschmolzene Thonerde roth und gleicht alsdann dem natürlichen Rubin vollkommen.

Die durch überschüssiges Ammoniak aus einer Alaunlösung gefällte Alaunerde ist ein Hydrat; es ist eine gallertartige Masse und löst sich leicht in Säuren und alkalischen Flüssigkeiten auf. Die Alaunerde vereinigt sich aber nicht mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure; das Hydrat verliert das Wasser nicht im leeren Raum, auch nicht bei 100°; man muss es zum Glühen erhitzen, um das Wasser vollständig auszutreiben. Die geglühte Alaunerde verbindet sich nicht mehr mit Wasser, ist aber sehr hygroskopisch. In der Natur findet man einige Hydrate des Aluminiums krystallisirt; die Mineralogen nennen sie: Diaspor, $HO . Al_2O_3$, und Hydrargyllit, $3HO . Al_2O_3$.

Alaunerdesalze.

Schwefelsaure Alaunerde.

471. Die neutrale schwefelsaure Alaunerde wird seit einiger Zeit im Grossen bereitet, weil man sie statt des Alauns in den Färbereien anwendet. Man stellt sie durch Behandlung von Thon mit concentrirter Schwefelsäure dar, und wählt dazu einen möglichst eisenfreien Thon, z. B. Kaolin. Die schwefelsaure Alaunerde ist in ihrem doppelten Gewicht Wasser löslich, und eine in der Wärme gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten krystallinische Blättchen aus, welche nach der Formel $Al_2O_3 . 3SO_3 + 18HO$ zusammengesetzt sind. Dasselbe Salz findet sich in der Natur und wird von den Mineralogen Haarsalz genannt.

472. Die schwefelsaure Alaunerde ist in ihren Doppelsalzen mit den schwefelsauren Alkalien von besonderer Wichtigkeit. Diese Doppelsalze führen im Allgemeinen den Namen Alaun,

womit man aber gewöhnlich das Doppelsalz von schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali bezeichnet.

Diese Doppelsalze lassen sich leicht durch Vermischen der Auflösungen der beiden schwefelsauren Salze darstellen, indem beim Verdampfen der Flüssigkeit das Doppelsalz krystallisirt. Der Kali- und Ammoniak-Alaun sind in der Kälte wenig löslich und krystallisiren leicht, der Natron-Alaun ist im Gegentheil sehr leicht löslich.

Diese drei Alaune krystallisiren im regelmässigen System, und zwar gewöhnlich in Octaëdern, Würfeln, oder Combinationen der beiden Formen, in welchen bald der Würfel, bald das Octaëder vorherrschend ist. Sie besitzen alle entsprechende Zusammensetzung:

Kali-Alaun $KO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$;
Natron-Alaun . . . $NaO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Alaun . . $NH_4O.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$.

Die mit der Alaunerde isomorphen basischen Oxyde bilden sämmtlich mit schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak ganz ähnliche Doppelsalze, auf welche man auch noch den Namen Alaun übertragen hat; auch diese Alaune krystallisiren in Würfeln oder Octaëdern und sie besitzen dieselben Formeln, wie die gewöhnlichen Alaune, wenn man in denselben Al_2O_3 durch ein anderes Sesquioxyd, z. B. Eisenoxyd, Fe_2O_3, ersetzt. Das schwefelsaure Eisenoxyd, $Fe_2O_3.3SO_3$, giebt z. B. folgende Doppelsalze:

Kali-Eisenalaun . . $KO.SO_3 + Fe_2O_3.3SO_3 + 24HO$;
Natron-Eisenalaun . $NaO.SO_3 + Fe_2O_3.3SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Eisenalaun $NH_4O.SO_3 + Fe_2O_3.3SO_3 + 24HO$.

In ähnlicher Weise giebt das Mangansesquioxyd, $Mn_2O_3.3SO_3$, folgende Salze:

Kali-Manganalaun . $KO.SO_3 + Mn_2O_3.3SO + 24HO$;
Natron-Manganalaun $NaO.SO_3 + Mn_2O_3.3SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Mangan-
alaun. $NH_4O.SO_3 + Mn_2O_3.3SO_3 + 24HO$.

Endlich giebt das Chromoxyd folgende Alaune:

Kali-Chromalaun . . $KO.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24HO$;
Natron-Chromalaun . $NaO.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Chromalaun $NH_4O.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24HO$.

Auf die Existenz dieser isomorphen Alaune stützt man sich gewöhnlich zur Nachweisung des Isomorphismus der Sesquioxyde.

Kommen verschiedene dieser Alaune in derselben Flüssigkeit gelöst vor, so enthalten die aus der Lösung sich absetzenden

Krystalle gleichzeitig die verschiedenen Basen in wechselnder Menge. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht jedoch stets der Formel $RO \,.\, SO_3 + R_2O_3 \,.\, 3SO_3 + 24HO$, wenn man durch RO die Summe der Bruchtheile von Aequivalenten von Kali, Natron und Ammoniumoxyd, durch R_2O_3 die Summe der Aequivalente von Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd und Manganoxyd bezeichnet, welche mit 4 Aeq. Schwefelsäure und 24 Aeq. Wasser vereinigt sind.

Am häufigsten wird der Kali-Alaun in den Gewerben angewendet, besonders viel in Färbereien; statt desselben kommt jetzt häufig Ammoniak-Alaun im Handel vor.

Der Kali-Alaun löst sich in 18,4 Thln. kaltem Wasser auf, braucht aber nur 0,75 Thle. kochendes Wasser zur Lösung; beim Erkalten der Lösung scheidet sich der Alaun in schönen Octaëdern aus, deren Ecken zuweilen durch Würfelflächen abgestumpft sind. Man nennt denselben octaëdrischen Alaun. Man kann ihn auch in Würfeln krystallisirt erhalten, und braucht hierzu nur eine, bei 50° mit gewöhnlichem Alaun gesättigte Lösung mit kohlensaurem Kali zu versetzen, wobei ein Niederschlag von basisch schwefelsaurer Thonerde entsteht, der beim Umschütteln wieder verschwindet. Lässt man die Lösung hierauf erkalten, so krystallisirt der Alaun unverändert in seiner Zusammensetzung, aber in der Gestalt von Würfeln. Dieser kubische Alaun wird im Handel mehr geschätzt als der octaëdrische, weil letzterer häufig etwas schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt enthält, das beim Färben schädlich wirkt, indem es die Farben verändert. Der in Würfeln krystallisirte Alaun kann aber kein Eisen enthalten, weil er nur aus Flüssigkeiten krystallisirt, die überschüssige Thonerde enthalten; die Form des kubischen Alauns ist also ein Beweis seiner Reinheit.

Der Alaun besitzt einen zu Anfang etwas süssen, bald aber zusammenziehenden Geschmack. Beim Erwärmen schmilzt er zuerst in seinem Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer glasartigen Masse; bei stärkerem Erwärmen verliert er allmälig sein Krystallwasser und wird zuletzt wasserfrei. Erhitzt man den Alaun in einem Tiegel, um ihn von Wasser zu befreien, so wird die zu Anfang flüssige Masse in dem Maasse, als sie das Wasser verliert, immer dickflüssiger, später teigartig; sie bläht sich auf, steigt über den Rand des Tiegels in die Höhe und bei fortgesetztem Erhitzen erhält man zuletzt den wasserfreien Alaun in Gestalt einer schwammartigen Masse. Dieser Körper hat in der Medicin Anwendung gefunden und führt den Namen ge-

brannter Alaun. Beim Glühen wird endlich der Alaun unter Entwickelung von schwefeliger Säure und Sauerstoff zersetzt, und es hinterbleibt ein Gemenge von Alaunerde und schwefelsaurem Kali, welches letztere durch Wasser ausgezogen werden kann. Der mit Kohle, am besten mit Kienruss, innig vermengte Alaun giebt beim Glühen ein fein zertheiltes Gemenge von Alaunerde, Schwefelkalium und Kohle, das sich als wahrer Pyrophor verhält und, in feuchte Luft geworfen, sich entzündet.

Man stellt den Alaun in den Fabriken in verschiedener Weise dar:

1. Durch Behandlung von Thon mit concentrirter Schwefelsäure bereitet man zuerst eine Auflösung von schwefelsaurer Alaunerde, versetzt diese mit schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium und lässt die Flüssigkeit unter fortwährendem Umrühren erkalten. Der Alaun schlägt sich hierbei in Gestalt kleiner Körner nieder, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

2. Der meiste Alaun wird durch Rösten gewisser Thonarten, welche mit Kohle oder Bitumen und mit kleinen Krystallen von Schwefeleisen innig vermengt sind, bereitet. Diese in ausgedehnten Schichten in vielen Gegenden vorkommenden geschichteten Gesteine erhalten den Namen Alaunschiefer. Das Schwefeleisen kommt darin gewöhnlich als Zweifach-Schwefeleisen, FeS_2, Eisenkies, oder auch zuweilen als Magnetkies, Fe_7S_8, vor.

Der Alaunschiefer ist häufig so leicht zersetzbar, dass man ihn nur an die Luft zu bringen und von Zeit zu Zeit mit Wasser zu befeuchten braucht, um eine freiwillige Oxydation herbeizuführen; das Schwefeleisen absorbirt Sauerstoff aus der Luft und verwandelt sich in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure, welche letztere in dem Maasse, als sie sich bildet, sich mit der Alaunerde in dem Schiefer zu schwefelsaurer Alaunerde vereinigt:

$$FeS_2 + 7O = FeO.SO_3 + SO_3.$$

Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung durch Erhitzen concentrirt, wobei ein grosser Theil des Eisenvitriols durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft als basisch schwefelsaures Eisenoxyd niederfällt; beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt gewöhnlich Eisenvitriol aus; die Mutterlauge giebt, mit schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium versetzt, Krystalle von Kali-Alaun. Setzt man aber Ammoniaksalze zu, so krystallisirt Ammoniak-Alaun aus.

3. An einigen Orten, namentlich bei Tolfa in der Nähe von

Rom, kommt ein Alaunstein oder Alunit genanntes Mineral, in Rhomboëdern krystallisirt, vor, aus welchem ein sehr geschätzter Alaun, der römische Alaun, gewonnen wird. Die Formel des Alaunsteines ist: $KO . SO_3 + 3(Al_2O_3 . SO_3) + 6HO$. Man erhitzt denselben in Oefen, bis er schwefelige Säure zu entwickeln anfängt, und behandelt den Rückstand mit Wasser, worin sich, unter Hinterlassung von Alaunerde, gewöhnlicher Alaun löst. Durch Abdampfen der Lösung erhält man denselben in Würfeln krystallisirt, welche gewöhnlich durch mechanisch beigemengtes Eisenoxyd röthlich gefärbt sind. Dieses Oxyd schadet für die Anwendung des Alauns in der Färberei nicht, weil es beim Auflösen des Alauns ungelöst zurückbleibt, und der römische Alaun ist gerade deshalb werthvoller als der gewöhnliche, weil er kein lösliches Eisenoxyd enthält. Wir haben oben angegeben, wie man dem gewöhnlichen Alaun dieselbe Eigenschaft ertheilen kann.

Giesst man in eine kochende Alaunlösung kohlensaures Kali, so bewirkt jeder Tropfen einen Niederschlag von basisch schwefelsaurer Alaunerde, welcher sich beim Umschütteln wieder löst. Fährt man nun fort, kohlensaures Kali zuzusetzen, so bildet sich bald ein körniger Niederschlag, der beim Umrühren sich nicht wieder löst; man nennt ihn unlöslichen Alaun, und er besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Alaunstein.

Verbindungen der Kieselsäure mit Alaunerde.

473. Die Alaunerde kommt in der Natur in verschiedenen Verhältnissen mit Kieselsäure verbunden vor, und diese Verbindungen besitzen eine grosse Wichtigkeit. Einige derselben sind krystallisirte Mineralien, aber am wichtigsten sind die Verbindungen derselben mit Wasser. Die gewöhnlichen Thonarten, die Porcellanerde oder der Kaolin sind wesentlich wasserhaltige kieselsaure Alaunerde, enthalten aber stets eine gewisse Menge von kieselsaurem Kali. Diese Körper sind offenbar Verwitterungsproducte der Urgebirge, namentlich des Granits, wobei das darin enthaltene kieselsaure Alkali durch Wasser gelöst und entfernt wurde, so dass die kieselsaure Alaunerde in mehr oder weniger reinem Zustande zurückblieb, welche dann häufig durch Wasser fortgeschlemmt und in neuen Lagern wieder abgesetzt wurde.

Die Feldspathe sind Doppelsalze von kieselsaurer Thonerde mit kieselsauren Alkalien; die Formel des gewöhnlichen Feldspaths, des monoklinometrisch krystallisirten Orthoklas, ist:

$$KO . SiO_3 + Al_2O_3 . 3 SiO_3.$$

Sie entspricht also der Formel des wasserfreien Kalialauns.

Der Albit oder Natronfeldspath krystallisirt triklinometrisch; er hat eine der des Orthoklas entsprechende Formel:

$$NaO . SiO_3 + Al_2O_3 . 3 SiO_3.$$

Wir haben bei den Alaunen (472.) erwähnt, dass die Alaunkrystalle häufig gleichzeitig verschiedene isomorphe Basen in wechselnden Verhältnissen enthalten können. Dasselbe ist bei den Feldspathen der Fall, und viele Krystalle von der Form des Orthoklas enthalten geringe Mengen von Natron oder auch Kalk, sowie andererseits Mineralien von der Albitform sich finden, worin neben Natron auch Kali oder Kalk vorkommt. In den ersteren Krystallen herrscht jedoch stets Kali vor, in den letzteren Natron. Beide Arten von Mineralien besitzen die gemeinsame Formel: $RO . SiO_3 + Al_2O_3 . 3 SiO_3$.

Andere Mineralien, welche man zur Familie der Feldspathe rechnet, enthalten dagegen ein von dem obigen verschiedenes Verhältniss von Basis zu Säure. So giebt man dem triklinometrisch krystallisirenden Labrador die Formel: $RO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3$, worin RO 1 Aeq. Metalloxyd (theils Natron, theils Kalk) darstellt. Der gleichfalls triklinometrisch krystallisirende Oligoklas, welcher neben kieselsaurer Thonerde Kieselsäure in Verbindung mit Natron und geringen Mengen von Kalk, Magnesia und Kali enthält, hat eine durch die Formel: $RO . SiO_3 + Al_2O_3 . 2 SiO_3$ ausdrückbare Zusammensetzung.

Es giebt noch eine grosse Anzahl anderer Mineralien, welche gleichfalls Kieselsäure in Verbindung mit Thonerde, Alkalien und Erdalkalien enthalten. Oft ist in ihnen ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd und ein Theil der anderen Oxyde durch Eisenoxydul oder Manganoxydul ersetzt, ohne dass die Krystallform dadurch eine wesentliche Veränderung erleidet. Wir führen hier die Formeln von einigen dieser Mineralien an:

Epidot $3RO . SiO_3 + R_2O_3 . 2 SiO_3$;
Magnesia-Glimmer $5(3RO . SiO_3) + 3(R_2O_3 . SiO_3)$;
Kali-Glimmer . . $KO . SiO_3 + 3(R_2O_3 . SiO_3)$;
Granat $3RO . SiO_3 + R_2O_3 . SiO_3$;

Turmalin*) . . $RO . SiO_3 + n(R_2O_3 . SiO_3)$;
Natrolith . . . $NaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO$.

Der reinste Thon ist der Kaolin oder Porcellanthon; es ist eine weisse, amorphe, zerreibliche Masse, die mit Wasser einen nur wenig bindenden Teig giebt. Der Kaolin stammt von verwitterten Feldspathfelsen ab; an einigen Orten kann man die hierbei stattfindende Veränderung leicht verfolgen, indem im Inneren noch unzersetzter Feldspath vorhanden ist, der aber, je näher man der Oberfläche kommt, um so weiter verwittert ist. Häufig enthält der Kaolin noch Stücke von unverändertem Feldspath eingeschlossen, die man durch Aufrühren in Wasser und Schlemmen trennen kann. Der auf diese Weise gereinigte Porcellanthon weicht in seiner Zusammensetzung wenig von der Formel $Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO$ ab. Auch die gewöhnlichen Thonarten besitzen eine nicht bedeutend hiervon verschiedene Zusammensetzung, aber sie kommen häufig mit wechselnden Mengen von Quarzsand, Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk vermischt vor, wodurch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften bedeutend verändert sind.

Der reine Thon ist äusserst plastisch, d. h. er bildet mit Wasser einen sehr zähen Teig, der sich kneten und in alle Gestalten bringen lässt; einen derartigen Thon nennt man fett; durch die Beimengung fremder Stoffe verliert der Thon an seiner Plasticität, und erhält alsdann den Namen magerer Thon. Der mit einer beträchtlichen Menge von kohlensaurem Kalk vermischte Thon heisst Mergel. In dem nämlichen Grade, wie die physikalischen Eigenschaften, erleiden auch die chemischen Eigenschaften des Thons durch die Vermischung mit fremden Stoffen tief eingreifende Veränderungen, so dass, während der reine Thon in dem stärksten Ofenfeuer unschmelzbar ist, der mit ansehnlichen Mengen von Eisenoxyd oder kohlensaurem Kalk verunreinigte Thon in der Hitze schmilzt. Der mit Quarzsand vermischte Thon ist dagegen gleichfalls unschmelzbar.

Gewisse Thonarten werden zum Entfetten der Wollenstoffe angewendet; man nennt sie Walkererde. Sie wird trocken und fein vertheilt auf das zu entfettende Tuch gestreut, welches man hierauf zwischen Walzen durchgehen lässt, wobei der Thon, vermöge seiner Capillarität, das Fett aus der Wolle aufnimmt.

Ockererde nennt man innige Mischungen von Thon und

*) n bezeichnet hier eine für verschiedene Arten von Turmalin wechselnde Zahl.

Eisenoxydhydrat, die man als Farbstoffe anwendet. Je nach der Menge des beigemengten Eisenoxyds zeigen sie verschiedene Färbung; enthalten sie ausserdem Manganoxydhydrat beigemengt, so ist ihre Farbe mehr braun. Die siennische Erde ist z. B. ein derartiger Thon.

Mörtel und Cäment.

473 b. Der gewöhnliche Mörtel (Luftmörtel) ist wesentlich Kalkhydrat, das mit Wasser und Quarzsand gemengt, in Form eines dicken Breis zwischen Steine gebracht, zuerst wenig fester wird, indem die porösen Steine einen Theil des Wassers aufsaugen, und ein anderer Theil des Wassers an der Luft verdunstet. Das Kalkhydrat zieht allmälig Kohlensäure aus der Luft an, und verwandelt sich dadurch langsam in harten zusammenhängenden kohlensauren Kalk, welcher die Steine und den Quarzsand zu einer festen Masse vereinigt. Der Quarzsand hat hierbei so wenig wie die Steine eine chemische Einwirkung auf den Kalk.

Enthält der Kalkstein Thon beigemengt, so findet bei dem Brennen desselben eine chemische Einwirkung beider Stoffe auf einander statt. Die gebrannte Masse kann mit Wasser ohne bedeutende Wärmeentwickelung gemischt werden; zu Pulver gemahlen und mit Wasser vermischt erhärtet sie damit, ohne dass Luftzutritt nothwendig ist, daher auch unter Wasser. Je nach der Menge des beigemengten Thons (10 bis 30 Proc.) findet die Erhärtung mehr oder weniger rasch statt (nach 2 bis 20 Tagen). Dies ist der hydraulische Kalk, unrichtig auch Cäment genannt.

Es giebt auch einige Verbindungen von Kieselsäure mit Thonerde und geringen Mengen von Alkalien und Kalk, welche in gepulvertem Zustand zu Kalkbrei gebracht, denselben in hydraulischen Kalk verwandeln. Dies geschieht durch die meisten Silicate, welche mit Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure, zersetzt werden. Besonders wird hierzu das Puzzolane (bimssteinartiges Mineral von Puzzuoli bei Neapel) und der Trass (aus dem Brohlthal am Rhein) angewendet. Im Allgemeinen nennt man diese Stoffe Cäment.

Das Festwerden des hydraulischen Kalks und Cäments beruht auf der Bildung wasserhaltiger Doppelsilicate (namentlich von Thonerde und Kalk), welche beim Zusammenkommen von Kalkhydrat und leicht zersetzbaren Silicaten stattfindet.

Ultramarin.

473 c. Der kostbare, aus Asien kommende, Lasurstein, welcher als Schmuckstein, sowie feingepulvert, in der Malerei, als Ultramarin, seiner schönen blauen Farbe wegen angewendet wird, enthält wesentlich Kieselsäure, Thonerde, Natron, sowie Schwefel, letzteren zum Theil als Schwefelsäure, theils aber auch als Schwefelmetall, da er bei Behandlung mit Säuren, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, entfärbt wird. Man stellt jetzt den Ultramarin künstlich in Fabriken dar, indem man Thon mit kohlensaurem Natron und Schwefel oder schwefelsauren Salzen in Flammöfen erhitzt.

Porcellan, Fayence, Töpferwaaren.

473 d. Diese so verschiedenen Thonwaaren bestehen wesentlich aus kieselsaurer Alaunerde, und unterscheiden sich hauptsächlich durch Beimengungen, sowie die Art der Behandlung. Der mit Wasser angerührte und geformte Thon verliert in der Wärme, ohne seine Gestalt im Ganzen zu ändern, das Wasser, zieht sich zusammen und bleibt porös, so dass er Wasser durchsickern lässt. Er wird daher zur Darstellung von Gefässen mit einem in der Hitze schmelzbaren Glas überzogen (Glasur genannt), wodurch er für Flüssigkeiten undurchdringlich wird. Er ist alsdann ganz undurchsichtig; vermengt man den Thon mit einer in der Hitze des Ofens zu einer zu Glas schmelzbaren Masse (z. B. Feldspath), so wird er durchscheinend (Porcellan).

Bei der Porcellanfabrikation wird der Porcellanthon (Kaolin) durch Schlemmen fein zertheilt erhalten, mit feingemahle-

nem Feldspath (häufig auch noch mit Quarz) innig gemischt, und mit einer hinreichenden Menge von Wasser gemengt, als eine sehr plastische Masse verarbeitet. Die an der Luft getrockneten Gegenstände werden zuerst einer gelinden Hitze augesetzt (roh gebrannt), wobei sie fest werden, aber noch porös bleiben, und hierauf in Wasser gebracht, worin Feldspathpulver fein zertheilt ist. Das poröse Gefäss saugt das Wasser auf, und der Feldspath überzieht in dünner Schicht die Oberfläche desselben. Das Porcellan wird nun zum zweitenmal und zwar stärker gebrannt (gar gebrannt), wobei es sich noch mehr zusammenzieht, und sowohl der dem Thon beigemengte Feldspath, als auch der auf der Oberfläche abgesetzte Feldspath zum Schmelzen kommen. Das Erhitzen geschieht in Flammöfen von eigenthümlicher Construction, und das Porcellan wird in feuerfeste Kapseln eingeschlossen, vor der unmittelbaren Berührung mit der Flamme geschützt.

Das gewöhnliche Steinzeug wird aus weniger reinem Thon angefertigt, welcher beim heftigen Glühen eine anfangende Schmelzung erleidet, wodurch der Thon die Porosität verliert, und dicht wird. Häufig überzieht man die daraus angefertigten Geschirre mit einer Glasur, indem man in den Ofen etwas Kochsalz wirft, welches verdampft und in Berührung mit dem Thon und Wasserdämpfen Chlorwasserstoff und ein schmelzbares Thonerde-Natronsilicat bildet, welches letztere das Gefäss oberflächlich als Glasur überzieht.

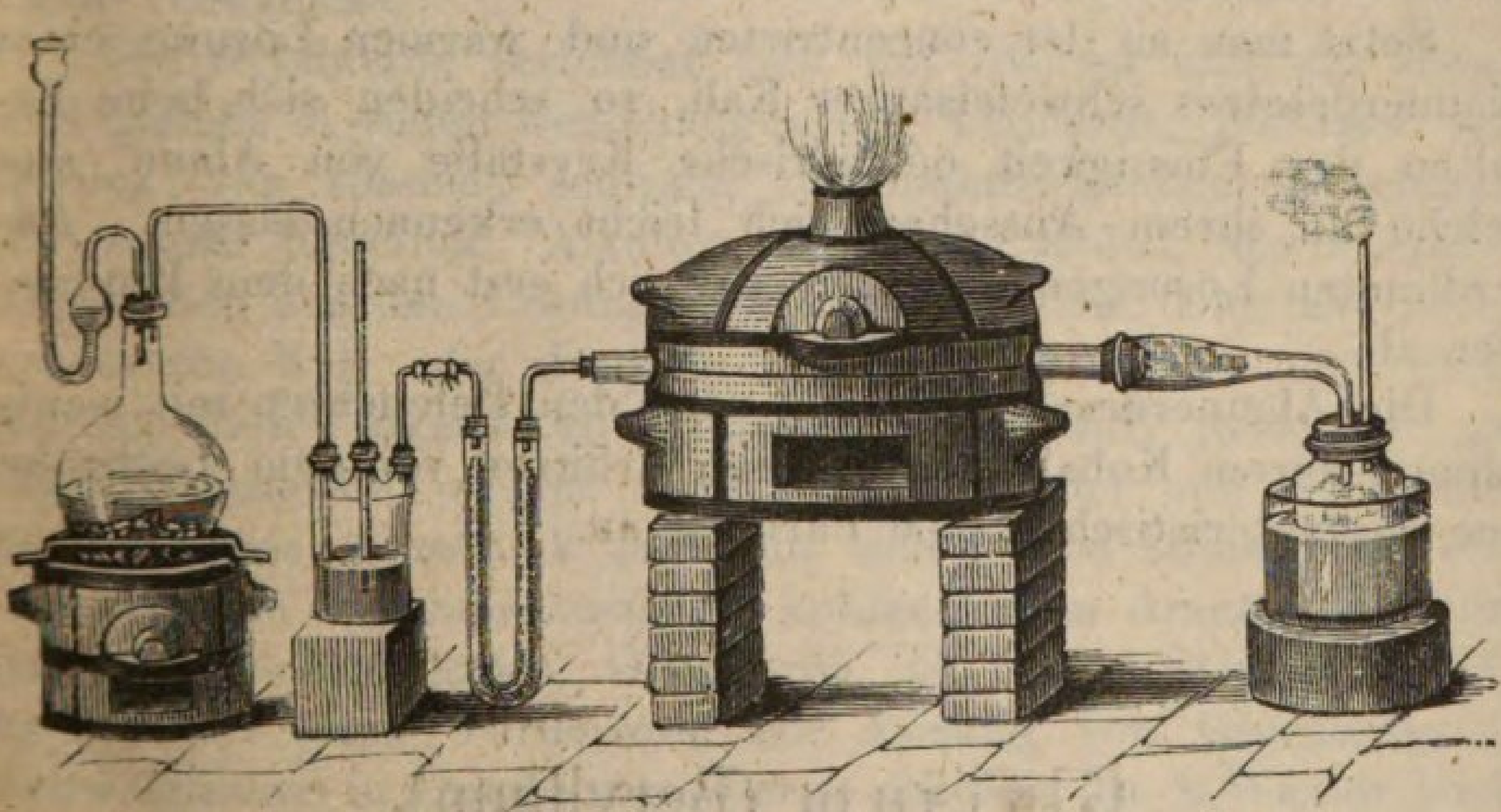
Die Fayence und das gewöhnliche Töpfergeschirr sind von den obigen Thonwaaren dadurch verschieden, dass die Masse derselben porös ist. Sie müssen daher mit einer Glasur überzogen werden, um für Flüssigkeiten undurchdringlich zu sein. Der zu ihrer Verfertigung dienende Thon erträgt keine sehr hohe Temperatur, ohne zu schmelzen, weshalb man leichtflüssige Glasuren anwendet, die Bleioxyd und, im Falle sie undurchsichtig sein sollen, auch Zinnoxyd enthalten.

Verbindung des Aluminiums mit Chlor.

474. Durch Auflösen von Alaunerde in Chlorwasserstoffsäure erhält man eine Lösung von Chloraluminium, welche beim Verdunsten im leeren Raum zerfliessliche Krystalle von der Formel

$Al_2Cl_3 + 12 HO$ absetzt. Versucht man durch Erhitzen das Wasser daraus zu entfernen, so geht mit dem Wasser auch Chlorwasserstoffsäure fort und im Rückstand bleibt reine Alaunerde. Zur Darstellung des wasserfreien Chloraluminiums muss man über ein Gemenge von Alaunerde und Kohle, das in einer Porcellanröhre zum Glühen erhitzt wird, trocknes Chlorgas leiten. Die Alaunerde wird von Chlor allein nicht angegriffen; ist aber gleichzeitig Kohle vorhanden, welche sich mit dem Sauerstoff der Alaunerde zu Kohlenoxyd vereinigt, so findet die Verbindung von Chlor mit dem Aluminium statt. Das Chloraluminium ist flüchtig, und kann daher in einer passend angebrachten Vorlage verdichtet und aufgesammelt werden. Um ein inniges Gemenge von Alaunerde mit Kohle zu erhalten, vermischt man Alaunerde mit Kienruss, setzt so viel Oel zu, dass ein knetbarer Teig entsteht, und macht daraus kleine Kugeln, die man in einem irdenen Tiegel zum Rothglühen erhitzt. Die kleinen porösen Stücke erhitzt man in einer Porcellanröhre (Fig. 140),

Fig. 140.



deren eines Ende mit einem Apparate in Verbindung steht, welcher einen Strom von getrocknetem Chlorgas liefert, während das andere Ende mit einer gut abgekühlten Vorlage verbunden ist, worin das Chloraluminium sich in Gestalt kleiner, gelblich-weisser, krystallinischer Blättchen verdichtet. Das Chloraluminium ist sehr flüchtig und verbreitet an der Luft dicke Nebel; es zieht rasch Feuchtigkeit aus der Luft an.

Kennzeichen der Alaunerdesalze.

475. Die Lösungen der Alaunerdesalze werden durch Ammoniak gefällt; sie sind hierdurch von den Alkalien und den Erdalkalien unterschieden, doch könnte man sie mit den Magnesiasalzen verwechseln. Wir haben aber (468.) gesehen, dass nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Salmiak die Magnesialösungen von Ammoniak nicht mehr getrübt werden, während in Alaunerdesalzen noch immer ein Niederschlag entsteht.

Kali- und Natronlauge fällen die Lösungen der Alaunerdesalze, aber ein Ueberschuss dieser Reagentien löst den Niederschlag sogleich wieder auf. Auch hierdurch sind die Alaunerdesalze von den Salzen der Alkalien und Erdalkalien leicht zu unterscheiden.

Auch die kohlensauren Alkalien fällen aus den Lösungen der Alaunerdesalze Alaunerdehydrat; dasselbe bewirken die Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien.

Setzt man zu der concentrirten und warmen Lösung eines Alaunerdesalzes schwefelsaures Kali, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit octaëdrische Krystalle von Alaun aus, welche an ihrem Aussehen sich leicht erkennen lassen. Aus verdünnten Lösungen scheiden sie sich erst nach dem Eindampfen ab.

Die Alaunerdesalze nehmen nach dem Befeuchten mit wenig salpetersaurem Kobaltoxydul, beim Erhitzen vor dem Löthrohr, eine charakteristische blaue Färbung an.

Glycium (Beryllium).

Aequivalent: Gl = 7,0.

475b. Dieses Metall*) findet sich als ein Bestandtheil mehrerer, wenig verbreiteten Mineralien; so enthält der Beryll neben kieselsaurer Thonerde kieselsaure Glycinerde: Al_2O_3 .

*) Die Glycinerde wurde 1797 von Vauquelin entdeckt. Wöhler stellte zuerst das Metall dar.

$2\,SiO_3 + Gl_2O_3\,.\,2\,SiO_3$, und der **Chrysoberyll** hauptsächlich Thonerde und Glycinerde: $Al_2O_3\,.\,Gl_2O_3$.

Man stellt das Metall ähnlich wie das Aluminium aus der Chlorverbindung dar; seine Eigenschaften sind wenig bekannt.

Das Oxyd Gl_2O_3, Glycinerde oder Beryllerde genannt, wird aus dem Beryll dargestellt, indem man denselben mit kohlensaurem Kali schmilzt, die dadurch aufgeschlossene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt und aus der sauren Lösung die Erden durch Zusatz von Ammoniak fällt. Kocht man hierauf den Niederschlag längere Zeit mit Salmiaklösung, so löst sich die Glycinerde unter Austreibung von Ammoniak auf, während die Thonerde ungelöst hinterbleibt.

Die filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Ammoniak die gelöste Glycinerde als eine gallertartige Masse ab, die beim Trocknen zu einem weissen Pulver von Glycinerdehydrat, $Gl_2O_3 + 4\,HO$, zerfällt. Durch Glühen erhält man hieraus die wasserfreie Glycinerde als ein weisses Pulver von 3,08 specif. Gewicht, die im Feuer des Porcellanofens sich in kleine hexagonale Krystalle verwandelt.

Die Glycinerde verbindet sich mit Säuren und mit Basen, und gleicht in vielen Beziehungen der Thonerde. Die Salze sind farblos, von süssem, schwach zusammenziehendem Geschmack und saurer Reaction. Alkalien, alkalische Erden, sowie Ammoniak fällen aus den Lösungen Glycinerdehydrat, aber ein Ueberschuss von Kali oder Natron löst dasselbe wieder auf. Beim Kochen dieser alkalischen Lösungen schlägt sich jedoch die gelöste Glycinerde wieder nieder (Unterschied von Thonerde). Kohlensaures Ammoniak fällt aus den Salzen kohlensaure Glycinerde, die in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak löslich ist. Die schwefelsaure Glycinerde, $Gl_2O_3\,.\,3\,SO_3 + 12\,HO$, krystallisirt beim Verdunsten der Lösung von Glycinerde in Schwefelsäure in Quadratoctaëdern; das Salz ist in Wasser leicht löslich und giebt beim Eindampfen mit schwefelsaurem Kali Krystallrinden eines Doppelsalzes $Gl_2O_3\,.\,3\,SO_3 + 3\,(KO\,.\,SO_3) + 6\,HO$, welches nur langsam in Wasser sich löst.

Der Beryll, dessen schön grün gefärbte Varietät als **Smaragd** bekannt ist, krystallisirt in hexagonalen Säulen. Seine Zusammensetzung haben wir oben angegeben.

Zirkonium.

Aequivalent: $Zr = 33,6$.

476. Das Oxyd des Zirkoniums*) findet sich in Verbindung mit Kieselsäure in dem Zirkon genannten Mineral: $Zr_2O_3 . SiO_3$. Da der Zirkon von Säuren nicht angegriffen wird, so muss man ihn zuerst, feingepulvert, durch Schmelzen mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien aufschliessen, die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure behandeln und, nachdem die Kieselsäure abgeschieden ist, aus der Lösung des Chlorzirkoniums die Zirkonerde mit Ammoniak niederschlagen. Das so gefällte Zirkonerdehydrat ist anfangs voluminös, weiss, trocknet aber zu gelblichen, durchscheinenden Stücken ein, von der Zusammensetzung $3HO . Zr_2O_3$. Es löst sich leicht in Säuren auf. Beim Erhitzen entweicht das Wasser, und unter Erglühen verwandelt sich die Erde in eine andere Modification, welche von verdünnten Säuren nicht aufgelöst wird. Die durch Auflösen von Zirkonerdehydrat in Säuren erhaltenen Salze sind farblos, von zusammenziehend saurem Geschmack; ihre Lösungen werden von Kali, Natron und Ammoniak gefällt, und im Ueberschuss von Alkali löst sich der Niederschlag nicht (Unterschied von Thonerde und Glycinerde). Auch oxalsaures Ammoniak giebt einen Niederschlag.

Die schwefelsaure Zirkonerde, $Zr_2O_3 . 3SO_3$, krystallisirt aus der Lösung der Erde in überschüssiger Schwefelsäure; mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali versetzt, entsteht ein Niederschlag von basisch-schwefelsaurer Zirkonerde, $2Zr_2O_3 . SO_3$.

Der Zirkon, welcher besonders schön auf Ceylon, sowie im Ilmengebirge und im südlichen Theil von Norwegen vorkommt, krystallisirt in quadratischen Säulen. Der rothgefärbte Edelstein, Hyacinth, ist wesentlich identisch mit Zirkon.

*) Es wurde 1789 von Klaproth entdeckt.

Cerium, Lanthan und Didym.

476b. Die Oxyde dieser drei Metalle*) kommen fast stets zusammen in verschiedenen Mineralien vor; der Cerit enthält dieselben in Verbindung mit Kieselsäure und Wasser, $2\,(3\,RO\,.\,SiO_3) + 3\,HO$. Durch Kochen mit starker Chlorwasserstoffsäure wird der feingepulverte Cerit zersetzt; nachdem man die Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden hat, kann man durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser die Chlormetalle in Lösung erhalten und durch Kali die gemengten Oxyde niederschlagen. Die Oxyde der drei Metalle zeigen ein sehr übereinstimmendes Verhalten und lassen sich daher schwierig von einander trennen.

Das Cerium giebt zwei verschiedene basische Verbindungen mit Sauerstoff, Ceroxyd, Ce_2O_3, und Ceroxydul, CeO, wodurch es von den beiden anderen Metallen wesentlich abweicht, die nur je ein basisches Oxyd bilden, nämlich Lanthanoxyd, LaO, und Didymoxyd, DiO. Leitet man zu den in Wasser vertheilten gemengten Oxyden daher Chlorgas, so lösen sich Lanthan- und Didymoxyd auf, während das Ceroxydul theilweise in Ceroxyd verwandelt wird und als gelbes Pulver hinterbleibt. Ein Theil des Cers geht indessen hierbei in Lösung über. Fällt man die Oxyde abermals durch Kali aus der Lösung und leitet wieder Chlor ein, so findet dieselbe Erscheinung statt, und durch mehrmalige Wiederholung des Verfahrens gelangt man dahin, sämmtliches Cer als Oxyd-Oxydul abzuscheiden, während Lanthan und Didym gelöst bleiben.

Weit schwieriger ist es, Lanthan und Didym von einander zu trennen, und es gelingt nur nach und nach durch die verschiedene Löslichkeit ihrer schwefelsauren Salze. Löst man das Gemenge beider Salze in möglichst wenig eiskaltem Wasser und erwärmt die Lösung auf 40°, so scheidet sich farbloses schwefelsaures Lanthanoxyd aus, während schwefelsaures Didymoxyd gelöst bleibt und beim Eindampfen in rothen Krystallen erhalten wird, die aber anfangs stets lanthanhaltig sind und erst durch

*) Berzelius und Hisinger, sowie Klaproth entdeckten gleichzeitig (1803) die Ceroxyde; Mosander fand darin (1839) noch ein anderes Metall, Lanthan, und später (1841) selbst noch ein drittes, Didym.

mehrfache Wiederholung desselben Verfahrens, sowie durch mechanische Trennung der rothen Krystalle von schwefelsaurem Didymoxyd von den farblosen Krystallen des Lanthansalzes rein erhalten werden.

Das Ceroxyd, Ce_2O_3, ist nach schwachem Glühen gelb gefärbt; es wird von verdünnten Säuren nicht gelöst. Das Ceroxydhydrat ist hellgelb und wird beim Trocknen dunkler gefärbt. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen unter Entwickelung von Chlorgas, indem Einfach-Chlorcer sich bildet.

Das Ceroxydulhydrat ist farblos, sowie seine Salze. Es oxydirt sich leicht höher an der Luft.

Das Lanthanoxyd, LaO, ist beinahe weiss, wenig gelblich gefärbt, sein Hydrat ist vollkommen weiss. Es löst sich in verdünnten Säuren leicht auf, und treibt Ammoniak aus dessen Salzen beim Kochen mit Wasser.

Das Didymoxyd, DiO, ist nach starkem Glühen rein weiss, und nur dann braun gefärbt, wenn es von dem höheren Oxyd beigemengt enthält. Das aus der Lösung von Einfach-Chlordidym durch Kali gefällte Oxydhydrat ist gallertartig und blass rosenroth gefärbt. Das Hydrat und das geglühte Oxyd lösen sich leicht in verdünnten Säuren, und bilden damit rosenrothe, zuweilen etwas violett gefärbte Salze. Das salpetersaure Didymoxyd hinterlässt beim Glühen braunes Didymhyperoxyd, welches sich in verdünnten Säuren leicht unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu Didymoxydsalzen löst.

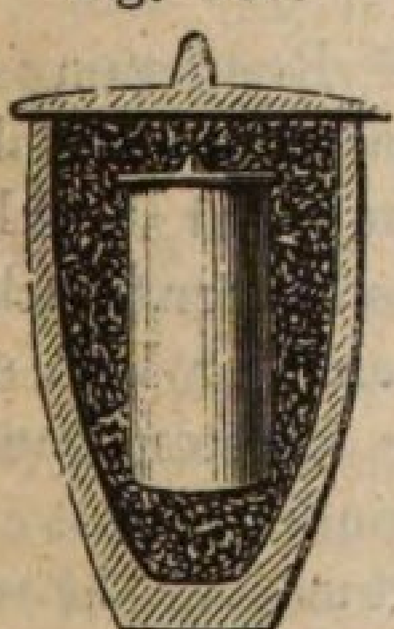
IV. Schwere Metalle.

Mangan.

Aequivalent: Mn = 27,6.

477. Das Mangan *) erhält man in metallischem Zustande durch Reduction eines Oxyds desselben mit Kohle bei hoher Temperatur. Man glüht zuerst kohlensaures Manganoxydul in einem verschlossenen Tiegel, und vermischt das hinterbleibende sehr dichte Manganoxydul innig mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Holzkohle und $^1/_{10}$ geschmolzenem Borax. Die Mischung wird in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel im Essenfeuer der höchsten Temperatur, die man damit erreichen kann, ausgesetzt. Der Zusatz von Borax dient dazu, die Vereinigung der einzelnen reducirten Metalltheilchen zu einem einzigen Stück zu erleichtern.

Fig. 141.



Man erhält hierdurch das Mangan mit einer gewissen Menge von Kohle verbunden, und reinigt es durch abermaliges Schmelzen mit etwas kohlensaurem Manganoxydul in einem verschlossenen Porcellantiegel, den man in einen lutirten irdenen Tiegel (Fig. 141) stellt. Das hierdurch in reinem Zustande erhaltene Mangan besitzt eine gewisse Dehnbarkeit; es lässt sich feilen, zerbricht aber beim Schlagen unter dem Hammer. Es zeigt einen grauen Bruch, ähnlich wie manche Gusseisensorten. Sein specif. Gewicht ist 8,0; es ist so schwer schmelzbar wie das Eisen.

*) Das Manganoxyd ist seit Langem bekannt, aber Scheele zeigte zuerst 1774, dass es ein eigenthümliches Metalloxyd ist, woraus Gahn mehrere Jahre später das Metall darstellte.

Das Mangan besitzt grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und seine Oberfläche wird an feuchter Luft bald trübe, indem es sich mit einem tief braunen Rost überzieht. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Entwickelung von Wasserstoff. Beim Anhauchen entbindet ein Stück Mangan den unangenehmen Geruch, welchen alle kohlenstoffhaltigen Metalle beim Auflösen in verdünnten Säuren ausgeben. Bei 100° wird das Wasser rasch vom Mangan zersetzt. Um es aufzubewahren, muss man es vor der Berührung mit der Luft schützen, und man hebt es daher entweder wie das Kalium unter Steinöl auf, oder besser, man bringt es in Glasröhren, die man hierauf vor der Lampe hermetisch verschliesst.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

478. Man kennt fünf Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff; die erste, das Manganoxydul, MnO, ist eine starke Basis; die zweite, das Manganoxyd, Mn_2O_3, besitzt auch noch basische Eigenschaften; die dritte, das Manganhyperoxyd, MnO_2, ist weder saurer noch basischer Natur; die vierte, die Mangansäure, MnO_3, und die fünfte, die Uebermangansäure, Mn_2O_7, sind wohlcharakterisirte Säuren.

Manganoxydul: MnO.

479. Man stellt das Manganoxydul durch Reduction der höheren Oxydationsstufen mit Wasserstoff, oder durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul bei abgehaltener Luft dar. Das Manganoxydul hinterbleibt hierbei als hellgrünes Pulver, welches, wenn es vorher nicht sehr stark geglüht war, an der Luft sich leicht höher oxydirt. Das durch stärkere Hitze dichter gewordene Oxydul ist an der Luft weniger leicht veränderlich.

Das Manganoxydul ist eine starke Basis; aus der Lösung desselben in Säuren scheidet Kali einen weissen Niederschlag, Manganoxydulhydrat, ab, das an der Luft sehr schnell Sauerstoff aufnimmt und sich in braunes Manganoxydoxydul verwandelt.

Manganoxyd: Mn_2O_3.

480. Das Manganoxyd kommt in der Natur wasserfrei, in

Quadratoctaëdern krystallisirt (als Braunit) vor. Das Manganoxydhydrat, welches die Mineralogen Manganit nennen, kommt häufig mit dem Manganhyperoxyd vermischt vor, und gleicht ihm sehr; beide sind leicht durch die Farbe ihres Pulvers zu unterscheiden; der Manganit giebt einen braunen Strich, während das Manganhyperoxyd einen dunkelgrauen Strich zeigt.

Manganhyperoxyd: MnO_2.

481. Dieses von den Mineralogen Pyrolusit oder Braunstein genannte Oxyd kommt von allen Manganverbindungen am häufigsten in der Natur vor, und wird zur Darstellung des Chlors in grosser Menge verbraucht. Es krystallisirt in länglichen, metallglänzenden Prismen, von dunkelgrauer Farbe. Das Hydrat dieses Oxyds erhält man bei der Zersetzung des mangansauren Kalis durch heisses Wasser, oder beim Einleiten von Chlor durch in Wasser suspendirtes kohlensaures Manganoxydul in Gestalt eines tief braunen Pulvers.

Glüht man das Manganhyperoxyd in einer thönernen Retorte so lange, bis sich kein Sauerstoff mehr entwickelt, so bleibt ein braunes Pulver zurück, welches 27,3 Proc. Sauerstoff enthält und hiernach die Formel Mn_3O_4 besitzt. Es verhält sich wie eine Verbindung von Manganoxyd mit Manganoxydul, weshalb man es Manganoxydoxydul nennt und seine Formel $MnO . Mn_2O_3$ schreibt. Dasselbe Manganoxydoxydul bildet sich auch beim Glühen des Manganoxyduls an der Luft. Behandelt man es mit Salpetersäure, so löst sich Manganoxydul auf, und es hinterbleibt Manganhyperoxydhydrat, $Mn_3O_4 = MnO_2 + 2 MnO$.

Alle Oxyde des Mangans verwandeln sich beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in Einfach-Chlormangan. Die höheren Oxyde entwickeln hierbei freies Chlor (z. B. $Mn_2O_3 + 3 HCl = 2 MnCl + Cl + 3 HO$), und zwar um so mehr, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Die Menge des freiwerdenden Chlors ist also ein Maass für die Menge des Sauerstoffs, welche ein Oxyd des Mangans bei seiner Verwandlung in Manganoxydul abgeben muss. Man wendet dieses Verhalten bei der Prüfung des käuflichen Braunsteins an. Das durch Kochen einer abgewogenen Menge Braunstein mit Chlorwasserstoffsäure freiwerdende Chlor leitet man in Kalkmilch, und bestimmt hierauf die Menge der entstandenen unterchlorigen Säure auf die früher (457.) beschriebene Methode. Da 1 Aeq. Manganhyperoxyd $\frac{1}{2}$ Aeq. unterchloriger Säure entspricht, so zeigt 1 Gewichtstheil der letzteren 2 Gewichtstheile Manganhyperoxyd an.

Mangansäure und Uebermangansäure.

482. Diese beiden Säuren entstehen beim Glühen von Manganhyperoxyd mit Kali bei Gegenwart von Sauerstoff oder Körpern, welche leicht Sauerstoff abgeben. Erhitzt man gleichn Theile fein zertheilten Braunstein und Kalihydrat bei Luftzutritt zum Glühen, und laugt die erkaltete Masse mit wenig Wasser aus, so erhält man eine grüne Lösung und einen aus Manganoxydhydrat bestehenden röthlich braunen Rückstand. Die grüne Flüssigkeit enthält mangansaures Kali, $KO\ .\ MnO_3$, und überschüssiges Kali gelöst. Beim Verdampfen der grünen Lösung unter der Glocke der Luftpumpe, neben einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefäss, welche das verdampfende Wasser aufnimmt, hinterbleiben schön grün gefärbte Krystalle von mangansaurem Kali; sie zeigen dieselbe Form wie das schwefelsaure Kali; gewöhnlich sind sie mit weissen Krystallen von Kalihydrat vermengt, die man durch Auslesen von einander trennt. Man bringt die grünen Krystalle auf eine Platte von unglasirtem Porcellan, welches die anhängende Mutterlauge aufsaugt.

Die grünen Krystalle von mangansaurem Kali, $KO\ .\ MnO_3$, lösen sich in etwas concentrirter Kalilauge ohne Veränderung und lassen sich durch Verdunsten der Lösung wieder gewinnen. Löst man sie aber in reinem Wasser auf, so zersetzen sie sich sogleich, und man erhält eine schön roth gefärbte Flüssigkeit und einen braunen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat. Die rothe Lösung enthält übermangansaures Kali, $KO\ .\ Mn_2O_7$. Die Zersetzung der Mangansäure in Uebermangansäure und Manganhyperoxyd geschieht nach der Gleichung:

$$3\,MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2.$$

Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit der Mangansäure, selbst in ihrer Verbindung mit Kali, ist es unmöglich, sie für sich darzustellen.

Beim Erhitzen von Manganhyperoxyd mit Natron oder Baryt, in Gegenwart von Sauerstoff, erhält man mangansaures Natron oder Baryt. Letzteres Salz ist ein grünes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Behandelt man die durch Glühen von Manganhyperoxyd mit Kalihydrat erhaltene Masse eine Zeit lang mit kochendem Wasser, so erhält man eine intensiv violettroth gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen in der Kochhitze, beim Erkalten tief rothe, fast schwarze Krystalle von übermangansaurem Kali absetzt. Am besten schmilzt man 1 Thl. Manganhyperoxyd mit

½ Thl. Kalihydrat und 1 Thl. Salpeter in einem irdenen Tiegel, glüht die Masse stark, so dass aller Salpeter zersetzt wird, kocht den Rückstand in einer Porcellanschale mit Wasser aus, und dampft die Lösung über freiem Feuer ein. Die concentrirte Lösung wird kurze Zeit ruhig stehen gelassen und von dem niedergefallenen Manganhyperoxydhydrat klar abgegossen, oder durch einen mit Asbest verstopften Trichter filtrirt. Sie liefert beim Erkalten lange dunkelpurpurne Nadeln von übermangansaurem Kali, in Formen des rhombischen Krystallsystems, die mit überchlorsaurem Kali isomorph sind. Dieses Salz ist in Wasser nicht sehr leicht löslich; bei 15° lösen 16 Thle. Wasser 1 Thl. des Salzes; in der Wärme löst es sich weit reichlicher.

Die Uebermangansäure kann man in freiem Zustande in wässeriger Lösung erhalten; man versetzt übermangansauren Baryt tropfenweise mit Schwefelsäure, wobei sich der schwefelsaure Baryt abscheidet und die Uebermangansäure in Wasser gelöst bleibt. Die Lösung dieser Säure ist schön roth gefärbt, zersetzt sich aber schon in der Kälte bald.

Organische Stoffe zersetzen die mangansauren und übermangansauren Salze leicht, indem sie ihnen einen Theil des Sauerstoffs entziehen; man kann daher ihre Lösungen nicht durch Papier filtriren. Giesst man auf ein Papierfilter eine, mit überschüssigem Kali versetzte, rothe Lösung von übermangansaurem Kali, so ist die durchlaufende Flüssigkeit gewöhnlich grün gefärbt und enthält mangansaures Kali. Eine verdünntere Lösung, oder eine langsam filtrirende Lösung läuft häufig ganz entfärbt durch das Filter, dagegen färbt sich das Papier durch das in seinen Poren abgeschiedene Manganhyperoxydhydrat dunkelbraun.

Die Uebermangansäure gehört zu den stärksten Oxydationsmitteln, und man wendet sie daher häufig an. Aus Jodkalium scheidet sie leicht das Jod ab, welches zugesetzten Stärkekleister blau färbt. Aus Chlorwasserstoffsäure macht sie, jedoch erst beim Erwärmen, Chlor frei. Versetzt man daher eine Lösung von übermangansaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure, so wird die Uebermangansäure frei, ohne in der Kälte zerstört zu werden; auf Zusatz leicht oxydirbarer Stoffe tritt aber Entfärbung ein, unter Bildung von Einfach-Chlormangan. 1 Aeq. Uebermangansäure giebt hierbei 5 Aeq. Sauerstoff ab.

Die grüne Lösung des mangansauren Kalis wird, wie angegeben, beim Kochen unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat roth, aber nur im Falle die Flüssigkeit nicht zu concentrirt ist. Diese Umwandlung des grünen mangansauren Kalis in

$3 SO_3 + 24 HO$ ausgedrückt wird. Das Bestehen dieses Salzes zeigt auf das Bestimmteste, dass das Manganoxyd ein eigenthümliches Oxyd des Mangans, und nicht etwa eine Verbindung von Oxydul und Hyperoxyd ist. Alle Stoffe, welche begierig Sauerstoff aufnehmen, verwandeln das schwefelsaure Manganoxyd in schwefelsaures Manganoxydul und entfärben daher die Lösung desselben. Man wendet diese Eigenschaft zuweilen in den Laboratorien an, um zu sehen, ob manche Körper völlig oxydirt sind, z. B. zur Nachweisung von schwefeliger Säure in Schwefelsäure, oder von salpeteriger Säure in Salpetersäure.

Chlormangan.

487. Das Einfach-Chlormangan stellt man durch Erwärmen des Manganhyperoxyds mit Chlorwasserstoffsäure dar, wobei Chlor entweicht; beim Abdampfen erhält man farblose oder rosenrothe Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan: $MnCl + 4 HO$, die beim Glühen alles Wasser verlieren und zu einer, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

Durch Auflösen von Manganoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure erhält man eine rothe Lösung von Anderthalbfach-Chlormangan: $Mn_2 Cl_3$, welche beim Erhitzen, unter Entwickelung von Chlor, sich in Einfach-Chlormangan verwandelt.

Eisen.

Aequivalent: $Fe = 28$.

488. Das Eisen ist wegen seiner zahlreichen Anwendungen in den Gewerben das wichtigste aller Metalle. Man verwendet es in drei verschiedenen Zuständen:

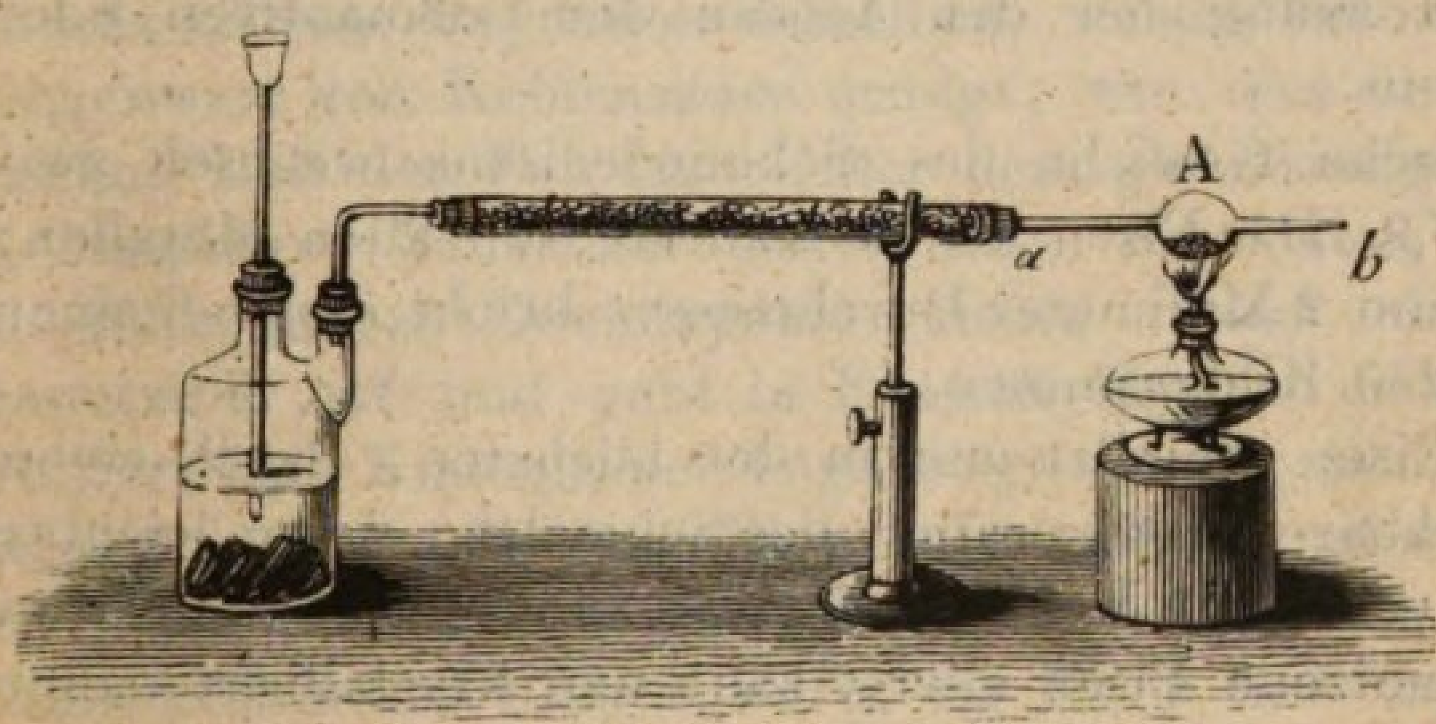
1. als Schmiedeeisen,
2. als Stahl,
3. als Gusseisen.

Stahl und Gusseisen sind Verbindungen von kleinen, abwechselnden Mengen von Kohle und Kiesel mit Eisen.

Das käufliche Schmiedeeisen, oder weiche Eisen, ist noch kein chemisch reines Eisen, sondern es enthält noch eine sehr kleine Menge von Kohle, und häufig etwas Kiesel, Schwefel und Phosphor, welche auf die Güte desselben von grossem Einfluss sind. Das beste Eisen nähert sich sehr dem reinen Eisen; am reinsten ist das zu Claviersaiten verwendete Eisen, weil nur ein sehr reines Eisen sich zu feinem Draht ausziehen lässt.

Um ganz reines Eisen darzustellen, reducirt man Eisenoxyd in Wasserstoffgas. Die Reduction des Eisenoxyds findet schon bei ziemlich niedriger Temperatur, nämlich der dunkeln Rothglühhitze statt, und lässt sich in der Kugelröhre *A* (Fig. 142), die man mit einer Weingeistlampe erhitzt und durch welche man einen Strom von trocknem Wasserstoffgas leitet, bewerkstelligen. Das Eisen hinterbleibt hierbei in Gestalt eines schwarzgrauen Pulvers, welches man nur aufbewahren kann, wenn man die noch mit Wasserstoffgas gefüllte Röhre bei *a* und *b* vor der Lampe zuschmilzt. Das fein zertheilte Eisen, wie man es durch Reduction des Oxyds erhält, zieht nämlich so schnell Sauerstoffgas an, und verbindet sich damit bei gewöhnlicher Temperatur, dass es, an die Luft gebracht, sich sogleich entzündet. Nimmt man die Reduction dagegen in einer hohen Temperatur durch Erhitzen in einer Porcellanröhre vor, so verdichtet sich das metallische Eisen, nimmt Metallglanz an, und oxydirt sich in trockner Luft nicht mehr.

Fig. 142.



Vollkommen reines Eisen erhält man auch durch Erhitzen von Einfach-Chloreisen in einer Glasröhre, durch welche man Wasserstoffgas leitet. Das Eisen überzieht hierbei die Wand des Glases mit einer spiegelnden, glänzenden Schicht, in welcher man zuweilen kleine, vollkommen ausgebildete Würfel wahrnimmt.

489. Das Gefüge des käuflichen Eisens ist, je nach der Art seiner Bearbeitung, sehr verschieden. Das reine, gehämmerte

und nach allen Richtungen ausgedehnte Eisen besteht aus kleinen, glänzenden Körnern; wenn es aber zu Stangen ausgedehnt wurde, so zeigt es ein sehr entschieden faseriges Gefüge, das man durch Biegen und Zerbrechen der Stange leicht sehen kann. Dieses faserige Gefüge wird sehr geschätzt, weil das Eisen alsdann eine weit grössere Zähigkeit als das körnige Eisen besitzt. Das faserige Eisen behält indessen seine Structur nicht unverändert bei, sondern es nimmt nach längerer Zeit ein körniges Gefüge an, besonders schnell, wenn die Eisenstange häufig in Schwingungen versetzt wird, wie dies z. B. bei den Hängebrücken geschieht. Mit dieser Aenderung des Gefüges ist zugleich eine bedeutende Abnahme der Festigkeit verbunden, so dass eine, in dieser Weise umgeänderte Eisenstange bei Belastungen bricht, welche sie früher leicht aushalten konnte. Dieselbe Umänderung beobachtet man häufig bei den Achsen der Locomotiven oder Eisenbahnwaggons.

Das specifische Gewicht des Schmiedeeisens wechselt zwischen 7,7 und 7,9. Das Eisen ist das zäheste von allen Metallen: ein Eisendraht von 2 Millimeter Durchmesser bricht erst bei einer Belastung von 250 Kilogrammen.

490. Das Eisen schmilzt erst in der höchsten, durch einen Windofen erreichbaren Temperatur; das Schmelzen findet leichter statt, wenn es sich mit Kohle verbinden kann. Beim Erkalten wird das geschmolzene Eisen zuerst zähe und krystallisirt daher nur schwierig. In der Weissglühhitze wird es so weich, dass es unter dem Hammer in alle Formen gebracht werden kann. Eine sehr wichtige Eigenschaft des Eisens ist die, sich schweissen zu lassen; zwei weissglühende Eisenstücke lassen sich, ohne ein anderes Metall dazwischen zu bringen, zu einem einzigen Stück vereinigen, wenn man reine Flächen derselben über einander legt und darauf schlägt. Da aber das Eisen beim Glühen an der Luft sich oxydirt, so bringt der Schmied gewöhnlich zwischen die zu schweissenden Eisenstangen etwas Sand; die Kieselsäure vereinigt sich nämlich mit dem Eisenoxydul zu einem leicht schmelzbaren Salze, welches auf der Oberfläche eine Art Firniss bildet und die weitere Oxydation verhindert; durch den Schlag des Hammers wird es in flüssiger Form ausgepresst.

491. Eisen, Kobalt und Nickel sind die einzigen, bei gewöhnlicher Temperatur stark magnetischen Metalle. Ein Stück reines Eisen wird in Berührung mit einem Magneten sogleich selbst zum Magnet; aber die magnetischen Eigenschaften verschwinden schnell, sobald man den Magneten entfernt. Ist das

Eisen aber mit ein wenig Kohlenstoff verbunden, ist es **gestählt**, so entwickelt sich der Magnetismus zwar langsamer in ihm, hält aber auch nach Wegnahme des Magneten mehr oder weniger lange Zeit an. Ein gegen einen Magneten geriebenes Stahlstück erhält dauernd magnetische Eigenschaften, und wird zu einem wahren Magneten. Die magnetischen Eigenschaften des Eisens nehmen mit der Temperatur rasch ab, und eine zum Glühen erhitzte Eisenkugel äussert auf eine Magnetnadel keine Wirkung mehr; beim Erkalten erhält sie aber wieder die Eigenschaft, magnetisch zu werden.

492. Das Eisen erhält sich in trockner Luft oder in trocknem Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur unendlich lange, an feuchter Luft erleidet es bald eine Veränderung und überzieht sich mit **Rost**. Das Rosten des Eisens besteht in einer oberflächlichen Oxydation desselben, welche besonders leicht bei Gegenwart von Kohlensäure erfolgt, wie dies in der atmosphärischen Luft der Fall ist. Unter dem gleichzeitigen Einfluss von Kohlensäure, Sauerstoff und Wasser verwandelt sich das Eisen in kohlensaures Eisenoxydul: dieses nimmt aber noch mehr Sauerstoff auf und geht in Eisenoxydhydrat über. Die hierbei freiwerdende Kohlensäure begünstigt die Oxydation einer neuen Menge von metallischem Eisen. Das Eisen und die dünne, auf der Oberfläche gebildete Oxydschicht bilden die zwei Elemente eines Volta'schen Paares, worin das Eisen elektropositiv ist, und hierdurch zu dem Sauerstoff hinreichende Verwandtschaft erhält, um das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen. Der Rost enthält fast immer eine kleine Menge von Ammoniak, welche man durch Erhitzen mit Kali leicht nachweisen kann. Das Eisenoxydhydrat zieht nämlich, ähnlich wie andere poröse Stoffe, das in der Luft stets enthaltene Ammoniak an und verdichtet es.

In gewöhnlichem Wasser rostet das Eisen schnell, aber es verändert sich nur wenig in Wasser, welches einige Tausendstel kohlensaures Kali oder Natron enthält. Seit einigen Jahren weiss man das Eisen durch Ueberziehen mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Zink vor dem Rosten zu schützen. Man nennt dieses verzinkte Eisen galvanisirtes Eisen. Wir haben (243.) die Erklärung dieser Thatsache gegeben.

Das zum Rothglühen erhitzte Eisen oxydirt sich rasch an der Luft und bedeckt sich mit einer schwarzen Oxydhaut, die unter dem Hammerschlag abspringt. Auf dieser leichten Verbrennlichkeit beruht die Eigenschaft desselben, beim Schlagen gegen einen Feuerstein Funken zu geben. Es werden hierbei

kleine Theilchen abgestossen, welche, durch die heftige Reibung erhitzt, verbrennen und dann leicht verbrennliche Körper, wie Zunder entzünden können. Schlägt man mit einem Stahl längere Zeit über einem weissen Blatt Papier gegen einen harten Stein, so sammeln sich darauf viele kleine schwarze Schuppen an, die von dem Magnet angezogen werden, und magnetisches Eisenoxyd sind.

493. Das Eisen wird von Chlorwasserstoffsäure leicht angegriffen; es entwickelt sich Wasserstoffgas und die Lösung enthält Einfach-Chloreisen. In ähnlicher Weise löst verdünnte Schwefelsäure das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff in der Kälte auf. Auch die concentrirte Schwefelsäure greift es in der Wärme an, aber hierbei entweicht schwefelige Säure. Von Salpetersäure wird das Eisen unter lebhafter Entwickelung rother Dämpfe aufgelöst; ist die Säure hinreichend verdünnt, so entwickelt sich kein Gas, es entsteht dann aber gleichzeitig mit salpetersaurem Eisenoxyd salpetersaures Ammoniak (115.).

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

494. Man kennt drei Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff:

1. Das Eisenoxydul, FeO, eine starke, mit den übrigen Oxyden von der allgemeinen Formel RO isomorphe Basis.
2. Das Eisenoxyd, Fe_2O_3, eine schwache, mit der Alaunerde und den anderen Oxyden von der Formel R_2O_3 isomorphe Basis.
3. Die Eisensäure, FeO_3, welche der Mangansäure entspricht.

Eine vierte Verbindung von Eisen mit Sauerstoff hat die Formel Fe_3O_4; sie muss als eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul, $FeO . Fe_2O_3$, betrachtet werden.

Eisenoxydul: FeO.

495. Das Eisenoxydul konnte bis jetzt in ganz reinem Zustande noch nicht dargestellt werden. Lässt man eine zum Glühen erhitzte Eisenstange an der Luft langsam erkalten, so oxydirt sie sich an der Oberfläche und überzieht sich mit einer

schwarzen, metallartig glänzenden Haut, die beim Schlag des Hammers abspringt, weshalb man sie Eisen-Hammerschlag nennt. Beim Betrachten der schmalen Seite eines etwas dicken Stückes dieses Hammerschlags mit der Loupe sieht man, dass es aus mehreren über einander gelagerten Schichten besteht, deren äusserste nahezu die Zusammensetzung des Eisenoxydoxyduls, $Fe_3 O_4$, besitzt, während die innere, dem Metall zunächst liegende Schicht sich in der Zusammensetzung dem Eisenoxydul nähert.

In der Lösung der Eisenoxydulsalze entsteht auf Zusatz von Kalilauge ein weisser Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, $FeO . HO$, welcher sehr rasch, unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, eine grüne Färbung annimmt. Nimmt man die Fällung in kochender Lösung vor und erhält die Flüssigkeit längere Zeit im Kochen, so färbt sich der weisse Niederschlag schwarz, indem er sein Hydratwasser verliert; aber er zieht so rasch Sauerstoff an, dass man ihn nicht unverändert sammeln kann; er zersetzt sogar das Wasser in der Kochhitze und verwandelt sich in Eisenoxydoxydul.

Das Eisenoxydul färbt die Glasflüsse dunkelgrün; das Glas unserer gewöhnlichen Flaschen verdankt diesem Oxyd seine Farbe.

Eisenoxyd: $Fe_2 O_3$.

496. Das Eisenoxyd kommt in der Natur sowohl für sich, als auch mit Wasser verbunden, sehr häufig vor. Das wasserfreie Eisenoxyd bildet glatte, sehr glänzende, fast schwarze Krystalle des hexagonalen Systems, deren Pulver braunroth gefärbt ist. Die Mineralogen nennen es Eisenglanz; derselbe findet sich in Gängen der älteren Gesteine. In den Spalten vulkanischer Laven kommt häufig Eisenoxyd in dünnen, sehr glänzenden sechsseitigen Blättchen krystallisirt vor und heisst alsdann Eisenglimmer.

Das Eisenoxyd findet sich auch im amorphen Zustande, und zwar in mächtigen Lagern; es besitzt darin eine rothe Farbe, die Mineralogen nennen es Rotheisenstein.

Man stellt das Eisenoxyd künstlich durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul dar, wobei wasserfreie Schwefelsäure und schwefelige Säure entweichen, und das Eisenoxyd als rothes Pulver hinterbleibt:

$$2\,(FeO\,.\,SO_3) = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

Das auf diese Weise dargestellte Eisenoxyd führt in den Gewerben den Namen Kolkothar oder *Caput mortuum*. Es

wird in der Oelmalerei, sowie zum Poliren von Silberwaaren oder von Spiegeln angewendet.

Man erhält das Eisenoxyd in kleinen Blättchen krystallisirt, wenn man in einem Tiegel 1 Thl. schwefelsaures Eisenoxydul mit 3 Thln. Kochsalz zum Glühen erhitzt; beim Auslaugen mit Wasser hinterbleibt das Eisenoxyd.

Eisenoxydhydrat.

497. Das Eisenoxydhydrat erhält man durch Fällen einer Eisenoxydsalzlösung mit Kali oder Ammoniak als voluminösen braunen Niederschlag. Der durch Kali erhaltene Niederschlag bindet immer ein wenig Alkali, welches nur durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser zu entziehen ist. Man kann zur Fällung auch kohlensaures Alkali anwenden, und erhält hierdurch ebenfalls Eisenoxydhydrat.

Der Brauneisenstein ist ein Mineral von der Zusammensetzung: $2\,Fe_2O_3 + 3\,HO$.

Das Eisenoxyd färbt die Glasflüsse röthlich-gelb, aber weniger intensiv als Eisenoxydul, so dass ein durch wenig Eisenoxydul dunkelgrün gefärbtes Glas nur wenig gefärbt erscheint, wenn man das Eisenoxydul darin in Eisenoxyd überführt.

Eisenoxydoxydul: Fe_3O_4.

498. In der Natur kommt diese Eisenverbindung in vollkommen ausgebildeten regelmässigen Octaëdern vor, welche einen starken Metallglanz besitzen. Die Mineralogen nennen es Magneteisen, weil es in hohem Grade magnetisch ist; der natürliche Magnet ist dasselbe Mineral. Es findet sich zuweilen in compacten, sehr ausgedehnten Massen, und bildet namentlich in Norwegen und Schweden grosse Lager, aus welchen man das beste Eisen gewinnt.

Beim Verbrennen des Eisens in hoher Temperatur an der Luft oder im Sauerstoffgas, z. B. in dem (42.) beschriebenen Versuch, bildet sich stets dieses Oxyd. Am besten stellt man das Eisenoxydoxydul in dem Laboratorium durch Erhitzen von Eisendraht in einem Porcellanrohr dar, durch welches man einen Strom von Wasserdampf leitet, wie in dem (46.) beschriebenen Versuch. Die Oberfläche des Eisens überzieht sich hierbei mit unzähligen kleinen, sehr glänzenden Krystallen von Magneteisen, die man unter der Loupe als regelmässige Octaëder erkennt.

Man kann auch dieses Oxyd in Verbindung mit Wasser darstellen; man löst Magneteisen in Chlorwasserstoffsäure auf

und giesst diese Lösung in einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, wodurch ein grüner Niederschlag entsteht, der beim Kochen in der Flüssigkeit schwarz und körnig wird, und sich hierauf an der Luft ohne Veränderung hält. Dieses Hydrat ist, wie das wasserfreie Eisenoxydoxydul, magnetisch.

Das Magneteisen verhält sich nicht wie ein eigenthümliches Oxyd, sondern wie eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul, $FeO . Fe_2O_3$, entsprechend dem Manganoxydoxydul, $MnO . Mn_2O_3$.

Löst man das Magneteisen in Chlorwasserstoffsäure auf, so verhält sich die Lösung wie ein Gemenge von Eisenoxydulsalz und Eisenoxydsalz; giesst man nämlich ein Alkali tropfenweise hinzu, so entsteht zuerst ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat, hierauf von Eisenoxydulhydrat; man muss daher, um beide Oxyde verbunden zu erhalten, umgekehrt verfahren, und die Lösung des Magneteisens in die alkalische Flüssigkeit giessen.

Eisensäure: FeO_3.

499. Die dritte Verbindung des Eisens mit Sauerstoff besitzt saure Eigenschaften; sie entspricht der Mangansäure, und entsteht unter ähnlichen Umständen wie diese. Wirft man in einen glühenden Tiegel ein inniges Gemenge von Eisen und Salpeter, so erhält man beim Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser eine schön roth gefärbte Lösung von eisensaurem Kali. Auch beim Einleiten von Chlor in concentrirte Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat vertheilt ist, entsteht eisensaures Kali, welches sich als schwarzes Pulver abscheidet. Dasselbe ist noch weit unbeständiger als das mangansaure Kali, und zerfällt sehr leicht unter Entwickelung von Sauerstoff und Abscheidung von Eisenoxydhydrat.

Eisenoxydulsalze.

500. Die Eisenoxydulsalze sind im wasserhaltigen Zustande hellgrün gefärbt, werden aber fast ganz weiss, wenn sie das Wasser verlieren; auch ihre Lösungen sind hellgrün. Sie besitzen einen zusammenziehenden, metallischen Geschmack. Kali oder Natron bringen in den Lösungen einen weissen Niederschlag

hervor, der an der Luft sich augenblicklich grün färbt, bei längerem Stehen aber sich in Eisenoxydhydrat verwandelt und rostfarbig wird.

Durch diese Reaction unterscheiden sich die Eisenoxydulsalze von den Manganoxydulsalzen, weil der in den letzteren durch ein Alkali bewirkte weisse Niederschlag an der Luft, ohne vorher grün zu werden, eine braune Farbe annimmt.

Gegen Ammoniak verhalten sich die Eisenoxydulsalze ähnlich wie die Manganoxydulsalze (483.); überschüssiges Ammoniak löst das anfangs gefällte Eisenoxydul wieder auf, aber durch Aufnahme von Sauerstoff trübt sich die Lösung bald und scheidet Eisenoxydhydrat ab.

Giesst man in eine kalte Lösung eines Eisenoxydulsalzes kohlensaures Alkali, so entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, der sehr geringe Beständigkeit besitzt, und bei Zutritt von Sauerstoff sich unter Abgabe der Kohlensäure in Eisenoxydhydrat umwandelt.

Schwefelwasserstoff fällt die Eisenoxydulsalze, wenn sie etwas freie Säure enthalten, nicht, aber mit Schwefelammonium geben sie einen schwarzen Niederschlag.

Das Ferrocyankalium giebt einen weissen, an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff schnell blau werdenden Niederschlag.

Das Ferridcyankalium giebt mit Eisenoxydulsalzen sogleich einen dunkelblauen Niederschlag.

Phosphorsaures Natron bringt in Eisenoxydullösungen einen weissen Niederschlag hervor, der mit der Zeit blaugrünlich wird.

Arsensaures Kali giebt einen weissen, an der Luft grün werdenden Niederschlag.

Gerbstofflösung fällt die Eisenoxydulsalze nicht, aber die Flüssigkeit schwärzt sich schnell an der Luft.

Oxalsaures Kali fällt aus Eisenoxydulsalzen ein hellgelbes, oft krystallinisches Pulver von oxalsaurem Eisenoxydul, $FeO . C_2O_3 + 2HO$, das in Wasser sehr wenig löslich ist.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

501. Das schwefelsaure Eisenoxydul ist das wichtigste aller Eisenoxydulsalze; es wird in den Gewerben unter dem Namen Eisenvitriol oder grüner Vitriol häufig angewendet. In den Laboratorien stellt man es durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure dar, wobei Wasserstoffgas entweicht. In den Fabriken bereitet man den Eisenvitriol seltener durch Auflösen von altem Eisen in Schwefelsäure, gewöhnlich wendet man

dazu das natürlich vorkommende Schwefeleisen, den Schwefelkies, an.

Der Eisenkies kommt in der Natur sehr häufig vor, aber man kann ihn nicht zur Gewinnung von Eisen brauchen, weil diese zu kostspielig wäre, und doch nur schlechte Eisensorten geben würde; da aber die Schwefelkiese gewöhnlich einige Procente Schwefelkupfer enthalten, so gewinnt man das Kupfer aus ihnen. Man muss sie hierzu rösten, wobei der Schwefel und die Metalle sich oxydiren; ein grosser Theil des Schwefels geht als schwefelige Säure weg, ein anderer Theil verwandelt sich in Schwefelsäure, welche sich mit den Metalloxyden vereinigt; die gebildeten schwefelsauren Salze werden mit Wasser ausgelaugt.

An manchen Orten benutzt man den Schwefelkies auch zur Gewinnung von Schwefel, indem man ihn in Retorten glüht, wobei ein Theil des Schwefels überdestillirt und im Rückstande ein Schwefeleisen von der Zusammensetzung des Magnetkieses bleibt, welches an feuchter Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und sich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt.

An anderen Orten findet man Schiefer, welche von einer Menge kleiner Eisenkieskrystalle durchsetzt sind; dieselben sind häufig so leicht oxydirbar, dass sie an der Luft in kurzer Zeit zerfallen, indem das Schwefeleisen in schwefelsaures Eisenoxydul sich verwandelt. Der beigemengte Thon ist selbst mehr oder weniger leicht zersetzbar und liefert schwefelsaure Alaunerde. Die beiden schwefelsauren Salze werden durch Behandlung mit Wasser in Lösung erhalten (472.).

Die Vitriollaugen werden in Bleigefässen abgedampft, und wenn sie hinreichend concentrirt sind, in ein grosses Gefäss gebracht, worin sie sich durch ruhiges Stehen klären; die hell gewordene Flüssigkeit wird in die Krystallisirgefässe fliessen gelassen.

Das käufliche schwefelsaure Eisenoxydul ist häufig auf seiner Oberfläche durch basisch schwefelsaures Eisenoxyd rostfarbig; man reinigt es durch Auflösen in Wasser und Kochen mit Eisenfeile, wodurch alles Eisenoxyd in Eisenoxydul zurückgeführt wird. Das schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinometrischen Formen mit 7 Aeq. Krystallwasser: $FeO.SO_3 + 7HO$; lässt man es aber bei 80° krystallisiren, so nimmt es nur 4 Aeq. Wasser auf. Es verliert leicht 6 Aeq. Wasser; um aber das letzte Aeq. Wasser zu entfernen, muss man es auf 300° erhitzen, wodurch es wasserfrei als weisses Pulver hinterbleibt. Bei stärkerem Erhitzen verwan-

delt es sich unter Entwickelung von schwefeliger Säure und Schwefelsäure in Eisenoxyd (496.).

Kohlensaures Eisenoxydul.

502. Das kohlensaure Eisenoxydul kommt in der Natur in Rhomboëdern, ähnlich denen des Kalkspaths, vor; man nennt dieses werthvolle Mineral: Spatheisenstein. Beim Erhitzen in einer thönernen Retorte entwickelt sich aus dem Spatheisenstein ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und im Rückstand bleibt Eisenoxydoxydul.

Durch doppelte Zersetzung lässt es sich nicht rein darstellen (500.).

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in kohlesäurehaltigem Wasser löslich, weshalb man es in einzelnen Mineralquellen (Stahlwasser) gelöst findet. An dem Rande solcher Quellen scheidet sich stets Eisenoxydhydrat, gemengt mit anderen Stoffen, als Eisenocker aus.

Eisenoxydsalze.

503. Man stellt diese Salze durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Säuren, oder durch Oxydation der Eisenoxydulsalze bei Gegenwart von Säuren, dar.

Erhitzt man z. B. schwefelsaures Eisenoxydul mit Salpetersäure, so verwandelt es sich unter Entwickelung rother Dämpfe in schwefelsaures Eisenoxyd. Die Lösung färbt sich hierbei anfangs dunkelbraun, weil das entstehende Stickstoffoxyd von noch unzersetztem schwefelsaurem Eisenoxydul mit brauner Farbe absorbirt wird (135.). Das schwefelsaure Eisenoxydul, $FeO . SO_3$, kann sich nicht in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . 3SO_3$, verwandeln, wenn man nicht noch Schwefelsäure zusetzt. Man führt die Eisenoxydulsalze auch dadurch in Eisenoxydsalze über, dass man in ihre Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Säure Chlorgas leitet.

Die Eisenoxydulsalze werden bei gewöhnlicher Temperatur in sauren Lösungen durch übermangansaures Kali leicht in Eisenoxydsalze verwandelt:

$$10(FeO . SO_3) + 8SO_3 + KO . Mn_2O_7 = 5(Fe_2O_3 . 3SO_3) + KO . SO_3 + 2(MnO . SO_3).$$

Man wendet diese Zersetzung zur quantitativen Bestimmung der in einer Lösung enthaltenen Menge von Eisenoxydul an, indem man überschüssige Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) zusetzt, und hierauf aus einer Bürette allmälig eine Auflösung von übermangansaurem Kali von bekanntem Gehalt zutropft, so lange noch die rothe Farbe der Uebermangansäure verschwindet. Sobald ein Tropfen der Uebermangansäurelösung im Ueberschuss zugesetzt ist, nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Farbe an. Man erkennt hierdurch, dass sämmtliches Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt ist, und hat an der Menge der verbrauchten Manganlösung ein Maass für die Quantität des vorhanden gewesenen Eisenoxyduls.

Bringt man die Lösungen des Eisenoxyds mit metallischem Eisen, oder Zink, mit schwefeliger Säure oder Schwefelwasserstoff zusammen, so verwandelt sich das Eisenoxyd (besonders leicht beim Erwärmen) in Eisenoxydul:

$$Fe_2O_3 . 3SO_3 + HS = 2(FeO . SO_3) + SO_3 . HO + S.$$

Das schwefelsaure Eisenoxyd bildet mit dem schwefelsauren Kali oder Ammoniak eine dem gewöhnlichen Alaun entsprechende Verbindung:

$$KO . SO_3 + Fe_2O_3 . 3SO_3 + 24HO.$$

Sie krystallisirt in farblosen regulären Octaëdern, und man erhält sie beim Verdampfen der vermengten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit schwefelsaurem Kali in niedriger Temperatur; beim Abdampfen in der Wärme wird der Eisen-Alaun leicht zersetzt.

Die neutralen Eisenoxydsalze sind grossentheils farblos, die basischen meist gelb oder roth gefärbt; in Wasser lösen sie sich mit gelber Farbe, die um so dunkler wird, je mehr sich die Lösung der Neutralität nähert; auf Zusatz von wenig Kali wird die Lösung braunroth gefärbt.

Das oxalsaure Eisenoxyd ist nicht in Wasser, aber in verdünnter Oxalsäure löslich; mit oxalsauren Alkalien bildet es in Wasser lösliche Doppelsalze, von welchen das oxalsaure Eisenoxyd-Natron, $3(NaO . C_2O_3) + Fe_2O_3 . 3C_2O_3 + 6HO$, besonders leicht in grossen smaragdgrünen Krystallen erhalten wird.

504. Die fixen Alkalien und Ammoniak bringen in diesen Lösungen einen braunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat hervor, welcher im überschüssigen Alkali sich nicht löst.

In gleicher Weise geben die kohlensauren Alkalien einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat.

Schwefelwasserstoff bewirkt in den Eisenoxydlösungen einen

weissen, fein zertheilten Niederschlag von Schwefel (503.). Die Schwefelalkalimetalle geben eine braune Fällung.

Ferrocyankalium bringt einen schön blau gefärbten Niederschlag hervor.

Das Ferridcyankalium fällt Eisenoxydsalze nicht. Durch diese beiden Reagentien lassen sich daher die Eisenoxydsalze und die Eisenoxydulsalze leicht erkennen und von einander unterscheiden.

Phosphorsaures Natron giebt mit Eisenoxydsalzen einen schmutzig weissen Niederschlag ($Fe_2O_3 . PO_5$), der in Essigsäure unlöslich, in stärkeren Mineralsäuren aber löslich ist.

Gerbstofflösung bringt in Eisenoxydlösung einen schwarzen Niederschlag hervor (Tinte).

Die neutralen Salze des Eisenoxyds zerfallen bei der Behandlung mit Wasser häufig in ein unlösliches basisches Salz und ein sich auflösendes saures Salz. Besonders leicht geschieht diese Zersetzung beim Kochen, und das essigsaure Eisenoxyd lässt beim Kochen sämmtliches Eisenoxyd als basisches Salz fallen, während freie Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt.

Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

505. Man kennt mehrere Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

Einfach-Schwefeleisen: FeS. Durch directe Vereinigung von Schwefel mit Eisen entsteht stets Einfach-Schwefeleisen. Macht man einen Eisenstab weissglühend und taucht ihn in geschmolzenen Schwefel, so findet unter starker Wärmeentwickelung eine Verbindung beider Stoffe statt, und auf dem Boden des Tiegels sammelt sich das geschmolzene Schwefeleisen an. Man stellt aber das Schwefeleisen einfacher durch Glühen eines Gemenges von Schwefel und Eisenfeile in einem irdenen Tiegel dar. Das Einfach-Schwefeleisen verbindet sich leicht mit mehr metallischem Eisen; diese Verbindungen werden bei mehreren metallurgischen Processen erhalten.

Eine Verbindung von Schwefeleisen mit Wasser erhält man als schwarzes Pulver beim Fällen einer Eisenoxydullösung mit Schwefelammonium.

Schwefel und Eisen vereinigen sich, bei Gegenwart von Was-

ser, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einander. Ein inniges Gemenge von Eisenfeile und Schwefelblumen erwärmt sich, beim Befeuchten mit etwas Wasser, nach kurzer Zeit, die Masse schwärzt sich, und nach Verlauf einiger Stunden hat die Verbindung stattgefunden. Man wendet dieses Verhalten in den Laboratorien zuweilen an, um das zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas dienende Schwefeleisen darzustellen. Bei beträchtlichen Massen ist die Einwirkung oft so lebhaft, dass Theile davon aus dem Gefäss herausgeschleudert werden, und man muss daher einige Vorsicht anwenden. Die alten Chemiker glaubten, dass die Vulkane durch ähnliche Vorgänge bedingt würden, und man nannte daher diese Mischung künstlichen Vulkan von Lemery.

506. Zweifach-Schwefeleisen: FeS_2. — Diese Verbindung des Eisens mit Schwefel, deren entsprechende Sauerstoffverbindung man nicht kennt, kommt in der Natur sehr häufig vor. Man findet sie in glänzenden, messinggelben Würfeln. Die Mineralogen nennen sie Eisenkies oder Schwefelkies. Er ist häufig so hart, dass er am Stahl Funken giebt. Man kann ihn künstlich darstellen durch Erhitzen von feinzertheiltem Einfach-Schwefeleisen mit seinem halben Gewichte Schwefel, bis der überschüssige Schwefel verdampft ist, er hinterbleibt dabei als gelbes Pulver. Seine Dichtigkeit ist 4,98. Das Zweifach-Schwefeleisen wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, während das Einfach-Schwefeleisen hierdurch leicht unter Entbindung von Schwefelwasserstoff aufgelöst wird. Beim Glühen des Eisenkieses geht ein Theil seines Schwefels fort, und es hinterbleibt Achtsiebentel-Schwefeleisen, oder bei stärkerer Hitze Einfach-Schwefeleisen. Der Markasit (Wasserkies) ist ein rhombisch krystallisirtes Mineral, von gleicher Zusammensetzung mit Eisenkies, welches besonders durch die Eigenschaft sich auszeichnet, in Berührung mit Wasser und Luft sich leicht zu oxydiren. Manche Stein- und Braunkohlen sind durch die Beimengung dieses Minerals zur Selbstentzündung sehr geneigt.

507. Achtsiebentel-Schwefeleisen: Fe_7S_8. In der Natur kommt diese Verbindung in bronzefarbigen, hexagonal krystallisirten Massen vor, welche von den Mineralogen Magnetkies genannt werden, weil sie auf die Magnetnadel wirken.

Verbindungen des Eisens mit Chlor.

508. Man kennt zwei Verbindungen des Eisens mit Chlor, welche in ihrer Zusammensetzung dem Eisenoxydul und dem Eisenoxyd entsprechen.

509. Einfach-Chloreisen: FeCl. — Diese auch Eisenchlorür genannte Verbindung entsteht, wenn Chlor mit überschüssigem Eisen zusammenkommt; einfacher aber erhält man sie beim Erhitzen von Eisen in einem Strom von Chlorwasserstoffgas. Das Einfach-Chloreisen wird hierbei in weissen, talkartigen Schuppen erhalten, die in der Rothglühhitze schmelzen und beim Erkalten wieder krystallisiren. Durch Auflösen von Eisenfeile in wässeriger Chlorwasserstoffsäure erhält man eine Lösung von Einfach-Chloreisen, welche beim Abdampfen und Erkalten grüne Krystalle, von der Formel $FeCl + 4HO$ absetzt.

510. Anderthalbfach-Chloreisen: Fe_2Cl_3. — Man erhält diese Verbindung, welche man auch Eisenchlorid nennt, durch Erhitzen von Eisen in einem Strom von Chlorgas, wobei man sie zuletzt durch den Chlorstrom sublimirt. So dargestellt bildet sie eisenschwarze, metallglänzende, irisirende Blätter, die sich in Wasser unter gelber Färbung lösen. Durch Behandlung von Eisen mit Königswasser erhält man sogleich Anderthalbfach-Chloreisen in Lösung. Aus der syrupdicken Lösung krystallisirt beim Erkalten wasserhaltiges Eisenchlorid, $Fe_2Cl_3 + 12HO$, in gelben, strahligen Krystallmassen. Das Eisenchlorid löst sich auch in Alkohol und in Aether auf; diese Lösungen werden im Sonnenlicht unter Abscheidung von Einfach-Chloreisen entfärbt.

Das Anderthalbfach-Chloreisen wird durch Wasserdampf in der Glühhitze zersetzt: es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und die Wände des Gefässes bekleiden sich mit krystallinischen Blättchen von Eisenoxyd, die dem in den Spalten vulkanischer Laven vorkommenden Eisenglimmer vollkommen gleichen. Man nimmt an, dass dieses Mineral auf ähnliche Weise entstehe.

Verbindungen des Eisens mit Cyan.

511. Das Eisen vereinigt sich mit Cyan in mehreren Verhältnissen; besonders wichtig sind die Doppelverbindungen dieser Körper.

Setzt man zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes eine Auflösung von Cyankalium, so entsteht ein weisser Niederschlag von Einfach-Cyaneisen, der aber mit grosser Kraft einen Theil des zu seiner Darstellung verwendeten Salzes zurückhält. Man erhält es reiner durch Behandlung von Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser; es verwandelt sich hierbei in gelbliche Krystallkörner, die an der Luft schnell wieder blau werden.

Das Cyaneisen verbindet sich mit anderen Cyanmetallen zu eigenthümlichen Doppelsalzen, welche in den Gewerben und in den Laboratorien vielfältig angewendet werden. In diesen Verbindungen hat das Eisen seine gewöhnlichen Reactionen verloren, und wird nicht mehr durch die Reagentien gefällt, welche es aus seinen übrigen Salzlösungen niederschlagen. Auch die den Cyanmetallen eigenthümlichen Reactionen sind in diesen Doppelverbindungen nicht mehr vorhanden, und man hat daher in ihnen ein eigenthümliches zusammengesetztes Radical, Ferrocyan genannt, angenommen, welches die Rolle eines einfachen, elektronegativen Körpers spielt und sich mit den Metallen ähnlich wie Chlor, Brom u. s. w. vereinigt.

Cyaneisenkalium oder Ferrocyankalium.

512. Die wichtigste dieser Doppelverbindungen ist das Cyaneisenkalium oder Ferrocyankalium, welches im Handel den Namen Blutlaugensalz führt. Es kommt in schönen gelben quadratischen Krystallen vor, von der Formel*):

$$FeCy + 2KCy + 3HO;$$

diese enthalten 12,8 Proc. Krystallwasser und verlieren dasselbe leicht bei gelindem Erwärmen. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 25 Thle., beim Sieden aber 50 Thle. dieses Salzes auf.

Das Salz ist sehr beständig, und wird weder von den Alkalien, noch von den alkalischen Schwefelmetallen zersetzt. Beim Glühen zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickstoff, und hinterlässt ein Gemenge von Cyankalium mit einem Kohleneisen, von der Formel FeC_2.

Man stellt dieses Salz in Fabriken durch Glühen von stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensaurem Kali dar. Man verkohlt Thierstoffe, welche nicht viele phosphorsaure Salze enthalten, Horn, getrocknetes Fleisch, oder Häute, namentlich alte Schuhsohlen, auch Blut, und erhält einen sehr stickstoffhaltigen, koh-

*) 1 Aeq. Cyan $= C_2N =$ Cy.

ligen Rückstand, den man mit etwa seinem gleichen Gewicht kohlensaurem Kali unter Zusatz von Eisenfeile in grossen gusseisernen Kesseln im Flammfeuer erhitzt. Anfangs wird das kohlensaure Kali zum Schmelzen erhitzt, und hierauf die Thierkohle nebst Eisen hineingebracht, wobei ein ziemlich lebhaftes Aufbrausen entsteht. Es bildet sich hierbei Cyankalium, welches bei der Behandlung mit kochendem Wasser sich löst, und mit dem Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Ferrocyankalium und Kalihydrat sich umsetzt:

$$3\,KCy + Fe + 2\,HO = FeCy + 2\,KCy + KO\,.\,HO + H.$$

Bei Anwendung von roher Pottasche, welche viel schwefelsaure Salze enthält, findet sich in der geschmolzenen Masse Schwefeleisen, und dieses verwandelt sich beim Kochen mit Cyankalium äusserst leicht in Ferrocyankalium und Schwefelkalium:

$$3\,KCy + FeS = FeCy + 2\,KCy + KS.$$

Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das Blutlaugensalz. Diese Krystalle werden durch nochmaliges Auflösen in Wasser und langsames Krystallisiren rein erhalten.

Giesst man die Auflösung von Cyaneisenkalium zu den Lösungen der Metallsalze, so entstehen in vielen Fällen Niederschläge, welche durch ihre schönen Färbungen sehr bemerkenswerth sind, und häufig als Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen Metalle benutzt werden. Bei diesen doppelten Zersetzungen wird nur das Cyankalium zersetzt, und an die Stelle desselben tritt die Cyanverbindung des in der Lösung vorhandenen Metalls, so dass ein neues Doppelsalz entsteht, in welchem das Cyaneisen unverändert enthalten ist. Setzt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, $CuO\,.\,SO_3$, eine Lösung von Blutlaugensalz, $FeCy + 2\,KCy$, so erhält man einen charakteristischen rothbraunen Niederschlag von der Formel: $FeCy + 2\,CuCy$. In einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, $ZnO\,.\,SO_3$, bewirkt das Blutlaugensalz einen weissen Niederschlag: $FeCy + 2\,ZnCy$. In ähnlicher Weise verhalten sich die anderen Metallsalzlösungen. In allen Fällen treten an die Stelle der 2 Aeq. Kalium 2 Aeq. eines anderen Metalls. Man kann also annehmen, dass die mit dem Kalium oder den anderen Metallen verbundene Substanz eine innigere Verbindung ist, welche die Rolle von einfachen Stoffen, z. B. von Chlor, zu spielen vermag. Dieses **Radical**, $FeCy_3$, hat den Namen **Ferrocyan** und das Zeichen Cfy erhalten; die obigen Verbindungen sind hiernach:

$FeCy + 2 KCy + 3 HO = Cfy + 2 K + 3 HO$, Ferrocyankalium;
$FeCy + 2 CuCy = Cfy + 2 Cu$, Ferrocyankupfer;
$FeCy + 2 ZnCy = Cfy + 2 Zn$, Ferrocyanzink.

Versetzt man eine Lösung von Ferrocyankalium mit Chlorwasserstoffsäure, so findet eine doppelte Zersetzung statt, in welcher Chlorkalium und Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet wird, welche beide in Wasser löslich sind, so dass keine Veränderung bemerkt wird. Setzt man aber der Lösung Aether zu, oder wendet man concentrirte Chlorwasserstoffsäure an, so scheidet sich die Ferrocyanwasserstoffsäure ab, weil sie in einem mit Aether gesättigten Wasser, sowie in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Blutlaugensalz wird zur Entfernung aller Luft gekocht und, nachdem sie erkaltet ist, mit wenig Aether geschüttelt; setzt man hierauf concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu, so scheidet sich die Ferrocyanwasserstoffsäure in weissen Krystallblättern ab, welche sich mit ätherhaltigem Wasser auswaschen lassen. Die Zusammensetzung derselben ist:

$$FeCy + 2 HCy = Cfy + 2 H.$$

Die Auflösung dieser Säure in Wasser ist geruchlos, von stark saurer Reaction, und zeigt also Eigenschaften, welche der Cyanwasserstoffsäure nicht zukommen, so dass man sie keineswegs als eine mit Cyaneisen verbundene Cyanwasserstoffsäure, sondern als eine eigenthümliche Säure betrachten muss. Beim Zusammenbringen mit kohlensaurem Kali treibt sie die Kohlensäure aus und bildet wieder Ferrocyankalium.

Das Ferrocyankalium giebt mit Eisenoxydulsalzen einen weissen Niederschlag, der an der Luft sehr rasch sich blau färbt. Mit Eisenoxydsalzen entsteht ein schön blauer Niederschlag, Berlinerblau genannt, $3 FeCy + 2 Fe_2 Cy_3 = 3 Cfy + 4 Fe$, der in der Oelmalerei, sowie in der Färberei sehr häufig angewendet wird. Zwischen dem Anderthalbfach-Chloreisen und dem Ferrocyankalium findet hierbei folgende Umsetzung statt:
$2 Fe_2 Cl_3 + 3 (FeCy + 2 KCy) = 6 KCl + (3 FeCy + 2 Fe_2 Cy_3)$
oder auch $2 Fe_2 Cl_3 + 3 (Cfy + 2 K) = 6 KCl + (3 Cfy + 4 Fe)$.

Ferridcyankalium.

513. Leitet man in eine Lösung von Blutlaugensalz so lange Chlorgas, bis eine herausgenommene Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit schön roth gefärbte monoklinometrische Krystalle, und beim wei-

teren Verdunsten scheidet die Mutterlauge farblose Krystalle von Chlorkalium aus. Die rothen Krystalle nennt man Anderthalbfach-Cyaneisenkalium oder Ferridcyankalium, und ihre Formel ist $Fe_2Cy_3 + 3KCy$. Die Bildung dieser Verbindung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2(FeCy + 2KCy) + Cl = (Fe_2Cy_3 + 3KCy) + KCl.$$

Das Ferridcyankalium ist etwas leichter löslich als das Blutlaugensalz; es braucht 3,8 Theile kaltes Wasser zur Lösung. Es giebt mit den Lösungen der meisten schweren Metalle Niederschläge, in welchen die 3 Aequivalente Kalium desselben durch 3 Aequivalente schweren Metalls vertreten sind, weshalb man dasselbe als Kaliumverbindung eines neuen Radicals, Ferridcyan genannt, betrachtet. Die Formel des Ferridcyans ist $Fe_2Cy_6 = 2Cfy$. Mit salpetersaurem Bleioxyd giebt z. B. das Ferridcyankalium weisses unlösliches Ferridcyanblei und salpetersaures Kali:

$$(Fe_2Cy_6 + 3K) + 3(PbO \cdot NO_5) = (Fe_2Cy_6 + 3Pb) + 3(KO \cdot NO_5).$$

Die Lösung des Ferridcyankaliums giebt mit Eisenoxydullösungen einen schönen blauen Niederschlag, der auch Berlinerblau (Turnbull's Blue) genannt wird, und die Formel $(Fe_2Cy_6 + 3Fe) = (Fe_2Cy_3 + 3FeCy)$ besitzt:

$$(Fe_2Cy_6 + 3K) + 3(FeO \cdot SO_3) = (Fe_2Cy_6 + 3Fe) + 3(KO \cdot SO_3).$$

Zersetzt man das Ferridcyanblei durch eine genau getroffene Menge von verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Verdunsten bräunliche Nadeln von Ferridcyanwasserstoffsäure ($Fe_2Cy_6 + 3H$) abscheidet. Sie besitzt einen herben, sauren Geschmack und fällt aus Eisenoxydulsalzen sogleich Berlinerblau.

Während das Ferrocyankalium durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chlor u. s. w.) in Ferridcyankalium übergeführt wird, indem 1 Aeq. Kalium austritt, wird umgekehrt das Ferridcyankalium durch Reductionsmittel (besonders in alkalischen Flüssigkeiten) in Ferrocyankalium verwandelt, wobei es 1 Aeq. Kalium aufnimmt. Dies geschieht durch viele organische Stoffe, Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, in letzteren Fällen unter Abscheidung von Schwefel oder Jod.

Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff.

514. Das Eisen verbindet sich mit dem Kohlenstoff, wenn beide Stoffe in sehr hoher Hitze zusammenkommen, und wir haben (512.) gesehen, dass bei dem Glühen von Blutlaugensalz ein Kohleneisen von der Formel FeC_2 gebildet wird, welches durch Auswaschen von dem beigemengten Cyankalium befreit werden kann. Durch directe Vereinigung von Eisen mit Kohlenstoff entstehen indessen niemals so kohlenreiche Verbindungen, sondern dieselben enthalten höchstens 4 — 5 Proc. Kohlenstoff; letztere Verbindung nähert sich der durch die Formel Fe_4C ausgedrückten Zusammensetzung. Diese Kohleneisen erhalten den Namen Gusseisen (Roheisen), und man unterscheidet dabei weisses Gusseisen und graues Gusseisen.

In den Hohöfen verbindet sich das, in Berührung mit Kohle, auf eine sehr hohe Temperatur gebrachte Eisen mit dem Kohlenstoff und bildet Gusseisen; wird dieses beim Austreten aus dem Ofen rasch erkaltet, so gesteht es zu einer glänzenden, harten und spröden Metallmasse, welche weisser als das reine Eisen ist. Dies ist das weisse Gusseisen. Kühlt sich dagegen das geschmolzene Eisen langsam ab, so scheidet sich ein Theil des mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoffs in einer Unzahl von kleinen schwarzen, graphitartigen Blättchen aus, welche der Masse ein dunkelgraues Ansehen ertheilen. Hierdurch erhält man das graue Gusseisen, das eine gewisse Dehnbarkeit besitzt und sich feilen lässt. Nicht alle Eisensorten scheiden den mit ihnen verbundenen Kohlenstoff gleich leicht ab; Eisen, welches Schwefel oder Phosphor enthält, bleibt selbst bei sehr langsamem Erkalten weiss. Einige Gusseisensorten, welche Mangan enthalten, besitzen gleichfalls die Eigenschaft, den mit ihnen verbundenen Kohlenstoff zurückzubehalten, und sie erscheinen nach dem Erkalten in grossen Blättern krystallisirt. Man nennt dieses Gusseisen Spiegeleisen und erhält es namentlich aus manganhaltigem Spatheisenstein.

Bei der Behandlung von weissem Gusseisen mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure, löst sich dasselbe unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; gleichzeitig bildet sich aber ein flüchtiges Oel von stinkendem Geruch, welches durch Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff im Entstehungsmoment gebildet wird. Auch beim Auflösen von grauem Gusseisen

in Säuren bildet sich, durch Vereinigung des Wasserstoffs mit dem an das Eisen gebundenen Kohlenstoff, eine gewisse Menge dieses Oels; aber der in freiem Zustande ausgeschiedene Kohlenstoff hinterbleibt, ohne sich zu lösen, in kleinen, schwarzen Krystallblättern.

In manchen Fällen wird das Gusseisen in einem zwischen dem grauen und weissen Eisen liegenden Zustande erhalten. Der Graphit scheidet sich nicht durch die ganze Masse des Eisens, sondern nur in einigen Theilen desselben ab, so dass die Masse wie weisses Gusseisen aussieht, welches mit grauem Gusseisen mehr oder weniger vermengt ist. Man nennt dieses halbirtes Gusseisen.

515. Der Stahl ist Eisen, welches etwa 1 Proc. Kohlenstoff verbunden enthält. Man stellt denselben gewöhnlich durch mehrtägiges Erhitzen von Eisenstangen in Kohlenpulver dar, und nennt ihn dann Cämentstahl. Derselbe ist nicht der ganzen Masse nach gleichförmig, sondern die äusseren Schichten desselben sind kohlenreicher als die inneren. Um daher eine grössere Gleichförmigkeit herbeizuführen, vereinigt man mehrere Stäbe zu einem einzigen, indem man sie weissglühend zusammenschweisst.

Man nennt dieses Verfahren, welches mehrmals wiederholt werden muss, das Raffiniren des Stahls. Häufig schmilzt man den durch Cämentation erhaltenen Stahl in Tiegeln, und erhält hierdurch eine noch gleichförmigere Masse, den Gussstahl.

Der Stahl lässt sich wie das weisse Eisen bearbeiten, aber er besitzt die Eigenschaft, einen hohen Grad von Härte und Elasticität anzunehmen, wenn man ihn, in mehr oder weniger stark erhitztem Zustande, durch Eintauchen in Wasser schnell abkühlt. Man nennt diese Operation das Härten des Stahls. Der gehärtete Stahl verliert seine Härte wieder, wenn man ihn erhitzt und langsam abkühlen lässt; dieses Verfahren heisst das Anlassen des Stahls.

Verbindungen des Eisens mit Kiesel und Phosphor.

516. Man kann eine Verbindung des Eisens mit Kiesel aus einem Gemenge von Eisenfeile, Kieselsäure und Kohle darstellen, wenn man dieses in einem ausgefütterten Tiegel im Essenfeuer glüht; man erhält dann eine geschmolzene, metallische, etwas

dehnbare Masse, welche 9 — 10 Proc. Kiesel enthält. Viele Gusseisensorten, besonders die in sehr starker Hitze in Hohöfen mittelst Coaks erblasenen, enthalten 1 — 2 Proc. Kiesel. Durch directe Vereinigung von Phosphor und Eisen, oder durch heftiges Erhitzen von phosphorsaurem Eisenoxyd mit Kohle erhält man Phosphoreisen, welches bis 23 Proc. Phosphor enthalten kann. Das Phosphoreisen ist metallglänzend, von der Farbe des Eisens, hart und spröde. Es schmilzt leichter als Gusseisen.

Metallurgie des Eisens.

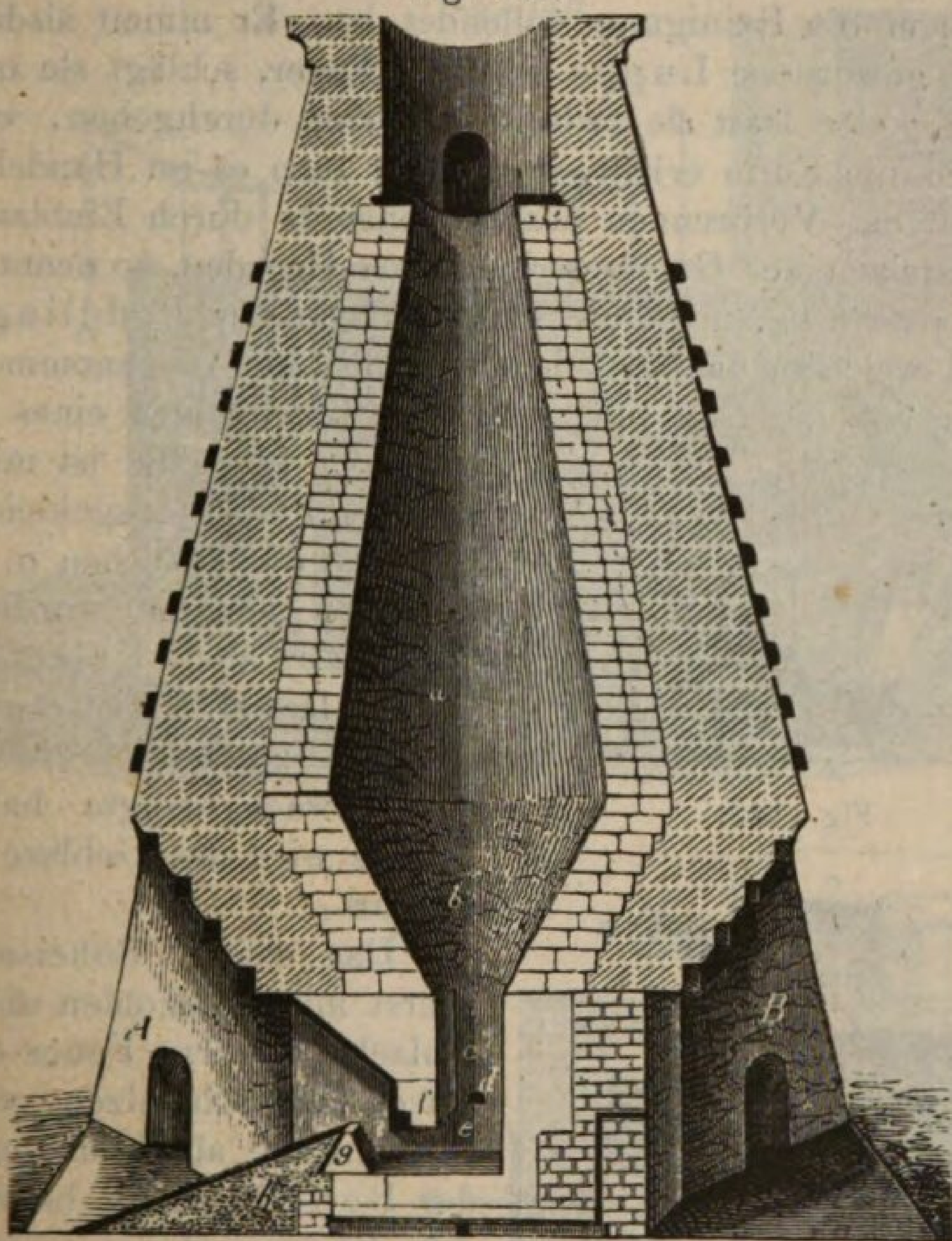
517. Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen des Eisens wendet man nur die Oxyde und das kohlensaure Eisenoxydul zur Gewinnung des Eisens an. Wir haben (488.) gesehen, dass die Eisenoxyde beim Erhitzen in einem Strom von Wasserstoffgas leicht reducirt werden; dasselbe geschieht durch das Kohlenoxydgas oder Kohlenwasserstoffgas. Es lässt sich hiernach leicht einsehen, dass die Reduction des Eisenoxyds in den Eisenerzen keine grossen Schwierigkeiten darbieten kann. Das metallische Eisen scheidet sich aber hierbei in fein zertheiltem Zustande aus: die einzelnen Theilchen sind nämlich durch dem Erze beigemengte Mineralien getrennt und werden dadurch an der Vereinigung zu einer einzigen Masse gehindert. Wenn diese Mineralien sehr leicht schmelzbar wären, so würde es genügen, das Mineral bis zum Schmelzen zu erhitzen, und aus dem hierdurch erhaltenen metallischen Schwamm, welcher das flüssige Mineral aufgesogen enthält, letzteres durch Schlagen mit dem Hammer auszupressen, wobei die einzelnen Metalltheilchen sich zu einer einzigen Masse vereinigen würden. Wenn aber die Beimengungen sehr schwer schmelzbar sind, so müsste man sie auf eine Temperatur erhitzen, in welcher das Eisen, mit Kohle in Berührung, sich in Gusseisen verwandelt, und man würde daher nicht Stabeisen, sondern Gusseisen erhalten. Die gewöhnlichen Beimengungen der Eisenerze sind nun Thon oder Sand, also zwei fast unschmelzbare Stoffe, zu deren Schmelzung man zwei verschiedene Wege einschlagen kann. Will man aus sehr reichen Eisenerzen unmittelbar Stabeisen gewinnen, so erhitzt man dieselben in Berührung mit Kohle; das beigemengte Mine-

ral vereinigt sich hierbei mit einem Theil des nicht reducirten Eisenoxyduls zu einem leicht schmelzbaren Doppelsalz von kieselsaurer Alaunerde und kieselsaurem Eisenoxydul, man braucht daher nicht so stark zu erhitzen, dass das Eisen sich mit Kohlenstoff verbindet. Durch Schlagen unter dem Hammer presst man das schwammartige Eisen aus, und erhält es als compacte Masse. Man verliert nach diesem Verfahren natürlich eine um so grössere Menge von Eisen, welche in das schmelzbare kieselsaure Doppelsalz übergeht, je mehr fremde Mineralien dem Eisenerz beigemengt sind, und wendet es daher jetzt nur sehr selten und nur bei sehr reichhaltigen Eisenerzen an.

Will man dagegen aus dem Eisenerz sämmtliches Eisen gewinnen, so muss man die kieselsaure Alaunerde durch Zusatz einer anderen Basis als Eisenoxydul leicht schmelzbar machen. Die einzige Basis, welche man hierzu mit Vortheil anwenden kann, ist der Kalk, und da der kieselsaure Kalk mit kieselsaurer Alaunerde eine weit schwieriger schmelzbare Verbindung als das kieselsaure Eisenoxydul bildet, so bedarf man einer sehr hohen Temperatur, wobei das Eisen in Gusseisen übergeht, welches gleichzeitig mit dem kieselsauren Doppelsalz, Schlacke genannt, schmilzt. Man nimmt diese Operation in grossen Oefen von 30 bis 50′ Höhe und 13 bis 20′ Durchmesser vor, welche man Hohöfen nennt. Diese Oefen werden ununterbrochen oft mehrere Jahre im Gang erhalten, und fortwährend mit abwechselnden Schichten von Holzkohle oder Coaks mit dem Erze beschickt. Fig. 143 stellt einen solchen Hohofen im Durchschnitt dar. Die Kohlen und die mit Kalk vermengten Erze werden oben, an der Gicht, eingeworfen; die Beschickung sinkt, indem die Kohlen im unteren Theil des Ofens verbrennen, allmälig nieder, und kommt in dem oberen Theil *a*, dem Schacht, zum Glühen, wobei das Eisenoxyd durch das durchströmende Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas, welches von den weiter unten befindlichen Kohlen herrührt, reducirt wird. Weiter unten, in der Rast *b*, verengt sich der Ofen wieder, und dort herrscht eine grössere Hitze, welche bei *c*, in dem Gestell, den höchsten Grad erreicht, wobei das Eisen sich mit Kohle verbindet und nebst der Schlacke schmilzt. An diesem Theil wird nämlich, bei *d*, mittelst Blasebälgen, oder anderer Gebläse, unter starkem Druck Luft in den Ofen geleitet, welche eine lebhafte Verbrennung der Kohlen bewirkt. Das flüssige Eisen und die Schlacke sammeln sich in *e*, dem Heerd, an, und die leichte, obenauf schwimmende Schlacke fliesst an dem oberen Rand des Heerdes fortwährend ab. Das

unten befindliche Gusseisen wird alle 12 oder 24 Stunden, so oft der Heerd nämlich voll ist, abgelassen und in Formen von Sand

Fig. 143.



aufgefangen, wodurch man es in prismatischen Stücken, Gänze genannt, erhält. Häufig verwendet man auch dieses Gusseisen unmittelbar zum Giessen verschiedener, in den Gewerben oder den Haushaltungen gebrauchter Gegenstände.

Das Schmiedeeisen wird aus dem Gusseisen oder Roheisen dargestellt, indem man demselben den, mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoff entzieht. Man bewirkt dies nach zwei Methoden, welche beide darin übereinkommen, dass das Gusseisen bei Zutritt von Luft mehr oder weniger flüssig gemacht wird, wobei ein Theil des Eisens sich oxydirt. Das Eisenoxyd wirkt auf den in dem Eisen enthaltenen Kohlenstoff und verbrennt ihn zu Kohlenoxyd, welches entweicht. Der Kiesel des Gusseisens wird gleichzeitig zu Kieselsäure verbrannt, welche mit Eisenoxydul sich zu

leicht schmelzbaren Schlacken vereinigt. In dem Maasse, als das Eisen reiner wird, vermindert sich die Schmelzbarkeit desselben, und der Arbeiter erkennt an gewissen Merkmalen den Zeitpunkt, in welchem die Reinigung vollendet ist. Er nimmt alsdann die teigartig gewordene Luppe aus dem Feuer, schlägt sie mit dem Hammer, oder lässt sie zwischen Walzen durchgehen, wodurch das Eisen die Form erhält, in welcher man es im Handel findet. Geschieht das Verbrennen des Kohlenstoffs durch Einblasen von Luft, mittelst eines Gebläses, in offenen Heerden, so nennt man es Frischprocess, und unterscheidet davon den Puddlingsprocess, in welchem das Entkohlen in Flammöfen vorgenommen wird.

Fig. 144 und Fig. 145 zeigen die Einrichtung eines Frischheerdes. Derselbe ist mit gusseisernen Platten ausgekleidet, von welchen die seitlichen *a*, *b*, *c*, *d* Zacken genannt werden, die untere *k* aber Frischboden heisst. Der Heerd ist etwa 9 Zoll tief und 25 Zoll breit. Durch die schwachgeneigte halbrunde Form *e* wird das Gebläse *m* eingeführt.

Fig. 144.

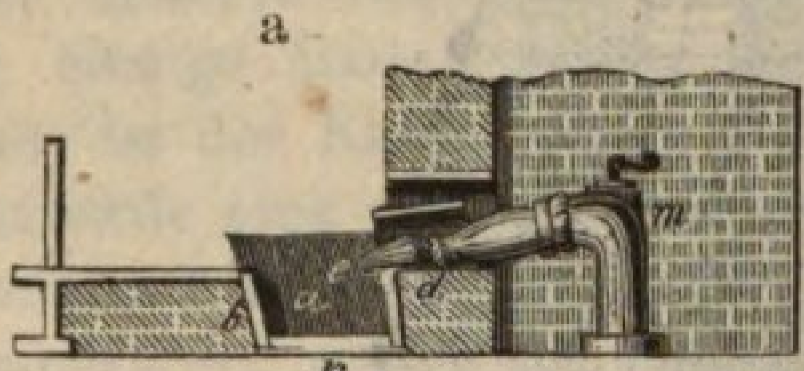
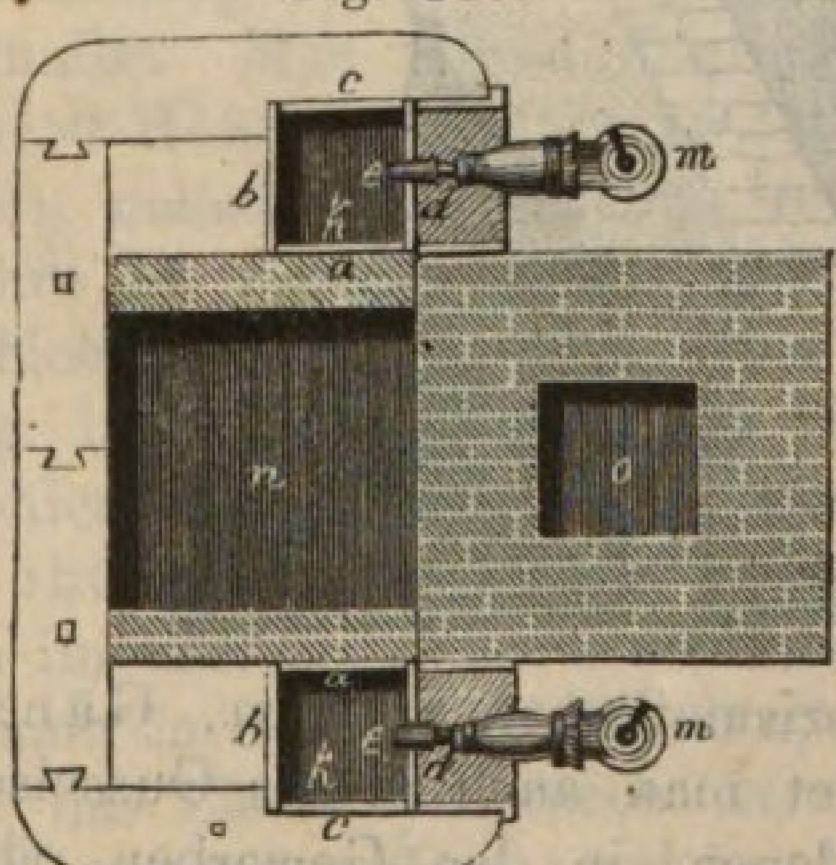


Fig. 145.



Das weisse Roheisen wird zuerst mit Holzkohlen und Gahrschlacke in dem Feuer des Gebläses eingeschmolzen, wobei es tropfenweise abschmilzt und von der Rohschlacke bedeckt auf dem Boden sich ansammelt. Die Schlacke (hauptsächlich drittelkieselsaures Eisenoxydul, $3\,FeO\,.\,SiO_3$) wird durch eine in dem Zacken *c* befindliche Oeffnung grösstentheils abfliessen gelassen, und hierauf das Eisen mittelst einer Brechstange in einzelne Klumpen zertheilt über die Kohlen gehoben und nochmals niedergeschmolzen (Rohaufbrechen). Es bildet sich hierbei eine neue Menge von Schlacke (Gahrschlacke), welche weit weniger Kieselsäure enthält ($6\,FeO\,.\,SiO_3$). Das Eisen wird endlich nochmals aufgehoben und niedergeschmolzen (Gahraufbrechen), worauf es sämmtlichen Kiesel und fast allen Kohlenstoff verloren hat, und unter dem Hammer oder zwischen Walzen weiter bearbeitet wird.

Die bei dem Puddlingsprocess angewendeten Flammöfen haben die in Fig. 146 und 147 dargestellte Form. Die Flamme

Fig. 146.

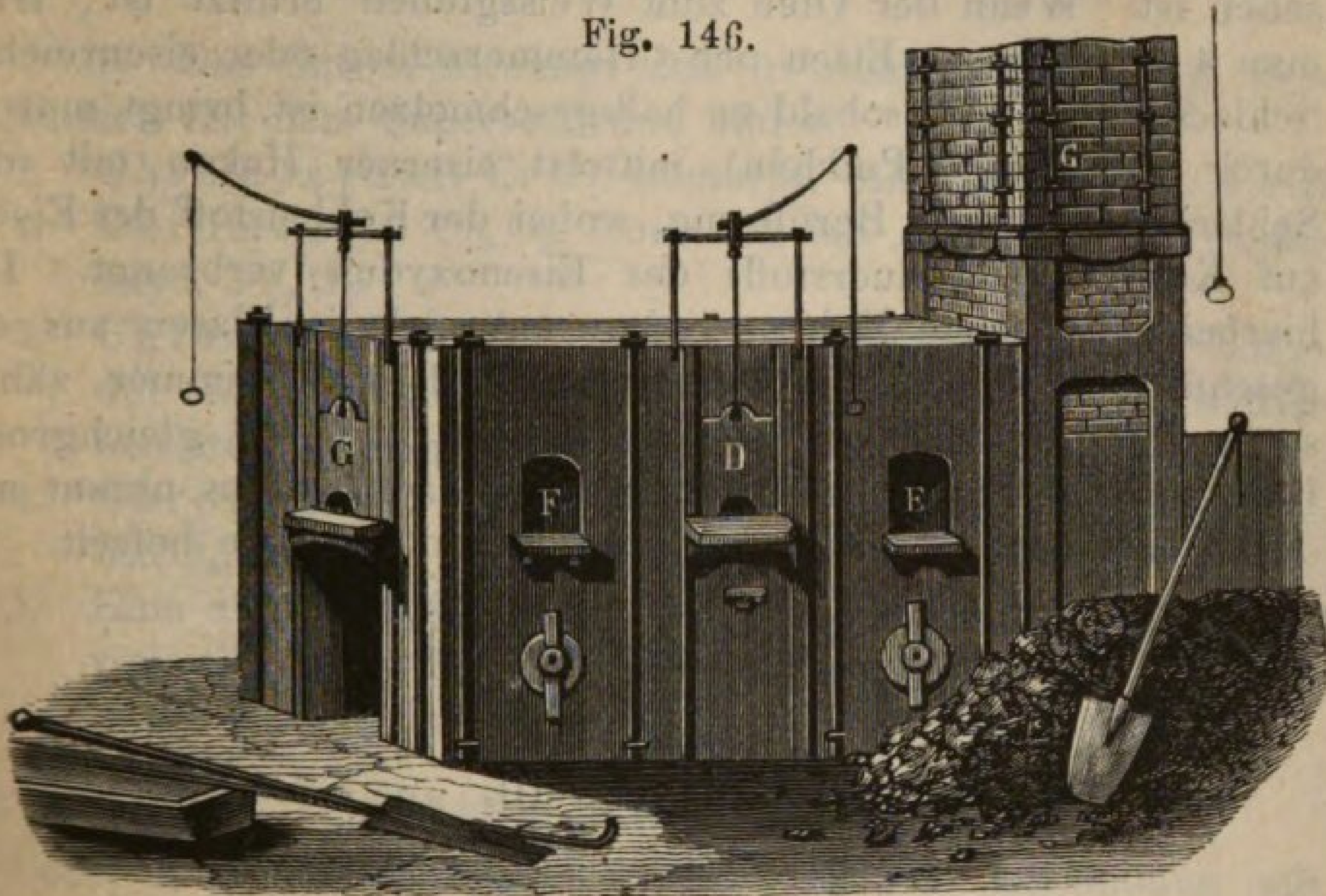
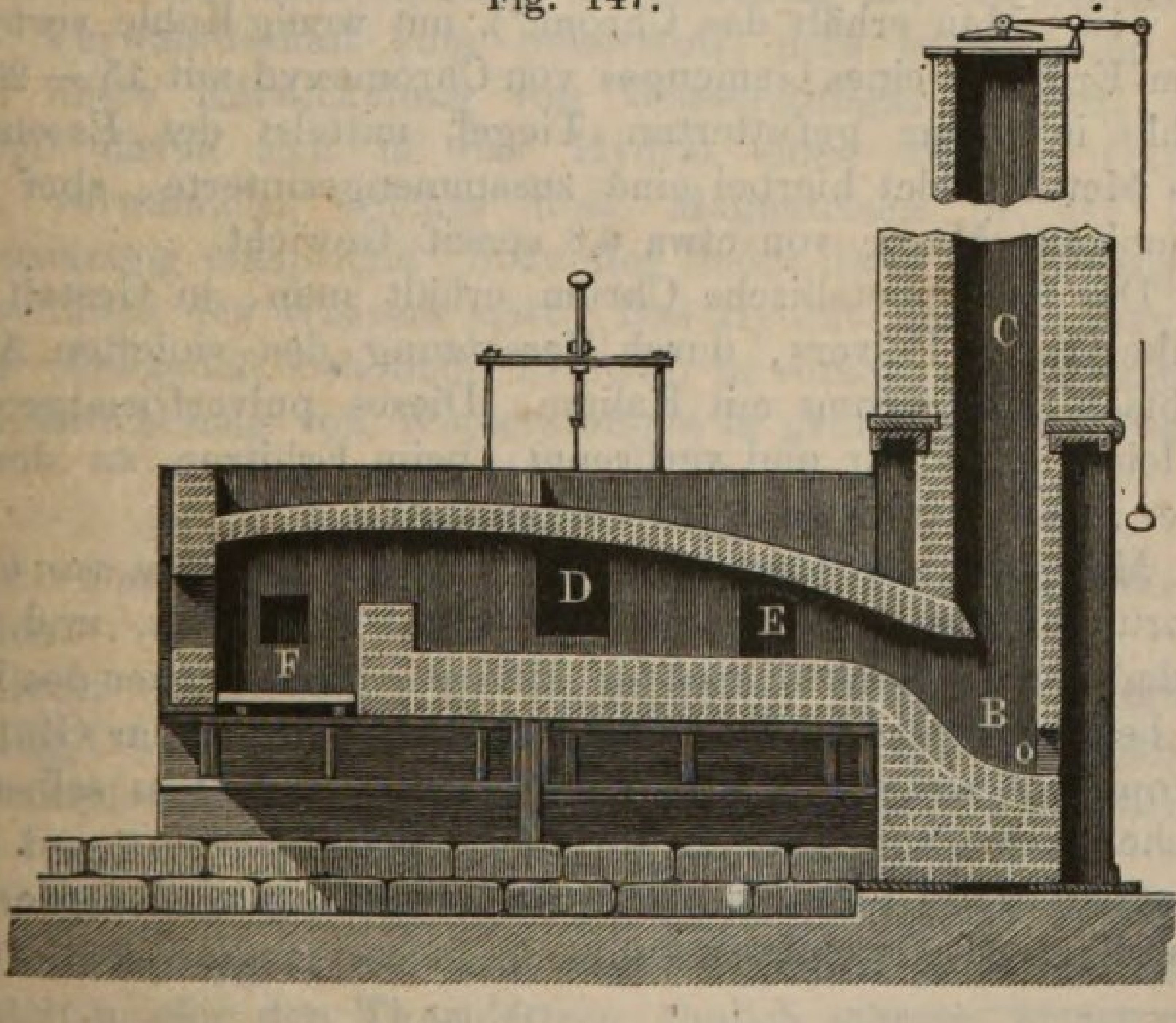


Fig. 147.



des auf dem Rost *F* befindlichen Brennmaterials schlägt über die Brücke auf den Heerd, wohin man das kohlenstoffhaltige

Eisen bringt, und entweicht durch den Kanal *B* und den Schornstein *C*, der zur Regulirung des Zugs mit einer Klappe *R* versehen ist. Wenn der Ofen zum Weissglühen erhitzt ist, trägt man 4 — 5 Centner Eisen nebst Hammerschlag oder eisenreichen Schlacken ein, und sobald es halbgeschmolzen ist, bringt man es durch Umrühren (Puddeln) mittelst eiserner Haken mit den Schlacken in innige Berührung, wobei der Kohlenstoff des Eisens auf Kosten des Sauerstoffs des Eisenoxyduls verbrennt. Das hierbei entstehende Kohlenoxydgas entweicht in Blasen aus der geschmolzenen Schlacke. Das Eisen wird hierbei immer zäher, so dass es durch Rollen auf dem Heerde in 5 — 6 gleichgrosse Ballen vereinigt werden kann, die man einzeln heraus nimmt und durch Walzen von der noch eingemengten Schlacke befreit.

Chrom.

Aequivalent: Cr = 26,2.

518. Man erhält das Chrom *), mit wenig Kohle verbunden, beim Erhitzen eines Gemenges von Chromoxyd mit 15 — 20 Proc. Kohle in einem gefütterten Tiegel, mittelst des Essenfeuers. Das Metall bildet hierbei eine zusammengesinterte, aber ungeschmolzene Masse, von etwa 6,8 specif. Gewicht.

Das reine metallische Chrom erhält man, in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers, durch Zersetzung des violetten Anderthalbfach-Chlorchroms mit Kalium. Dieses pulverförmige Metall ist leicht oxydirbar und verbrennt, beim Erhitzen an der Luft, unter Feuerentwickelung zu Chromoxyd.

Man kann das Chrom aus wässerigen Lösungen von Chromchlorür mittelst des galvanischen Stroms reduciren, und erhält es dadurch in blanken spröden Massen vom Aussehen des Eisens, die bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, beim Glühen zu Chromoxyd verbrennen. Von Salpetersäure wird es selbst beim Kochen kaum angegriffen; verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen es schwierig, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, zu Oxydulsalz auf.

*) Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

519. Das Chrom vereinigt sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff und bildet:

1. Chromoxydul, $Cr\,O$, isomorph mit Eisenoxydul, $Fe\,O$.
2. Chromoxyd, $Cr_2\,O_3$, isomorph mit Alaunerde und Eisenoxyd, $Fe_2\,O_3$.
3. Chromoxydoxydul, $Cr_3\,O_4$, welches dem Eisenoxydoxydul entspricht und dessen Formel $Cr\,O\,.\,Cr_2\,O_3$ geschrieben werden muss.
4. Chromsäure, $Cr\,O_3$, entsprechend der Mangansäure, $Mn\,O_3$, und der Eisensäure.
5. Eine andere Zwischenstufe, $Cr\,O_2$, welche als Verbindung von Chromoxydul und Chromsäure betrachtet werden muss, $2\,Cr\,O_2 = Cr\,O\,.\,Cr\,O_3$.

Chromoxydul: $Cr\,O$.

520. Das Chromoxydul scheidet sich, in Verbindung mit Wasser, auf Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung von Einfach-Chlorchrom, als dunkelbrauner Niederschlag ab. Es besitzt so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass es allmälig das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt, und in Folge davon sich in das Hydrat eines anderen Oxyds, $Cr_3\,O_4$, verwandelt, welches dem Magneteisen in der Zusammensetzung entspricht. Schneller findet diese Zersetzung in der Kochhitze des Wassers statt. Das Hydrat des Chromoxydoxyduls verwandelt sich beim Erhitzen in verschlossenen Röhren unter Entwickelung von Wasserstoffgas in grünes Chromoxyd.

Chromoxyd: $Cr_2\,O_3$.

521. Das Chromoxyd lässt sich auf sehr verschiedene Weise darstellen:

1. Beim Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul, $Hg_2\,O\,.\,Cr\,O_3$, entweicht Sauerstoffgas und Quecksilberdampf, und Chromoxyd hinterbleibt als dunkelgrünes Pulver.
$$2\,(Hg_2\,O\,.\,Cr\,O_3) = Cr_2\,O_3 + 4\,Hg + 5\,O.$$
2. Man erhitzt das zweifach-chromsaure Ammoniak in einem Porcellantiegel, wobei es unter Erglühen und Aufblähen sich in eine den Theeblättern ähnlich sehende Masse von Chromoxyd verwandelt:
$$NH_4\,O\,.\,2\,Cr\,O_3 = Cr_2\,O_3 + N + 4\,HO.$$

3. Man erhält das Chromoxyd in kleinen, rhomboëdrischen, mit der natürlichen Alaunerde oder dem Korund isomorphen Krystallen, wenn man die Chlorchromsäure, CrO_2Cl, eine später zu beschreibende Flüssigkeit, dampfförmig durch eine zum Glühen erhitzte Röhre leitet:

$$2\,CrO_2Cl = Cr_2O_3 + 2\,Cl + O.$$

Das Chromoxyd scheidet sich hierbei auf der Wand der Röhre in 1 — 2 Millimeter grossen, glänzenden und so dunkelgrün gefärbten Krystallen ab, dass sie fast schwarz erscheinen. Sie sind so hart wie der Korund, und ritzen das Glas sehr leicht. Ihr specif. Gewicht ist 5,21. Aehnliche Krystalle findet man zuweilen zufällig gebildet in Hohöfen.

Das Chromoxyd wird durch die Hitze nicht zersetzt, und kann in einem Strom von Wasserstoffgas der höchsten Temperatur unserer Oefen ausgesetzt werden, ohne dass es reducirt wird. Durch Kohle wird es dagegen im Essenfeuer, wenn es innig mit derselben vermengt ist, zersetzt.

Das Chromoxyd ertheilt den Glasflüssen eine grüne Farbe, und wird daher in der Glas- und Porcellanmalerei häufig angewendet.

Das stark geglühte Chromoxyd verbindet sich nur sehr schwierig mit Säuren, selbst wenn diese concentrirt sind, und um die Chromoxydsalze darzustellen, muss man daher das Hydrat des Chromoxyds in Säuren auflösen.

Das Chromoxydhydrat fällt aus einer Lösung von Anderthalbfach-Chlorchrom, auf Zusatz von Ammoniak, als graublauer gallertartiger Niederschlag nieder, der mit kochendem Wasser ausgewaschen werden muss. Die Lösung von Anderthalbfach-Chlorchrom, welche hierzu erforderlich ist, erhält man durch Zersetzung von zweifach-chromsaurem Kali mit schwefeliger Säure, bei Gegenwart überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Zu diesem Zwecke leitet man durch eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte warme und concentrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali einen Strom von schwefeliger Säure, wobei die Flüssigkeit bald ihre rothe Farbe verliert und anfangs braun, zuletzt aber schön smaragdgrün wird. Die Zersetzung ist beendet, sobald die Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen in verschlossenen Gefässen noch einen starken Geruch nach schwefeliger Säure zeigt.

522. Das Chromoxyd kann sich mit starken Basen verbinden; in der Natur kommt eine sehr wichtige derartige Verbindung vor, welche das gewöhnliche Material zur Darstellung der

Chrom-Verbindungen ist. Diese Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, $FeO . Cr_2O_3$, nennen die Mineralogen Chromeisenstein. Er kommt zuweilen in regulären Octaëdern krystallisirt vor, und besitzt also dieselbe Form wie das Magneteisen, $FeO . Fe_2O_3$, oder der Spinell, $MgO . Al_2O_3$. Gewöhnlich bildet der Chromeisenstein derbe, fettglänzende Massen von dunkelgrauer Farbe. Die Hauptfundorte sind in Norwegen (Röraas), am Ural und in den Vereinigten Staaten, in der Nähe von Baltimore.

Chromsäure: CrO_3.

523. Zur Darstellung der Chromsäure versetzt man eine, bei 50—60° gesättigte, Lösung von zweifach-chromsaurem Kali allmälig und in kleinen Portionen mit ihrem anderthalbfachen Volum Schwefelsäure. Es bildet sich hierbei zweifach-schwefelsaures Kali, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und beim Erkalten scheidet sich die Chromsäure in langen rothgefärbten Nadeln ab. Die erkaltete Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen, und diese auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen gelassen, worauf man sie zuletzt auf unglasirtes Porcellan legt, worin sämmtliche Mutterlauge aufgesogen wird. Will man sie ganz rein und frei von Schwefelsäure haben, so löst man die Krystalle nochmals in Wasser auf, setzt ein wenig chromsauren Baryt zu, welcher die Schwefelsäure niederschlägt, und erhält beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit Krystalle von reiner Chromsäure.

Die Chromsäure besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine schön rothe Farbe, wird aber beim Erhitzen fast schwarz. Sie schmilzt dabei ziemlich leicht und zersetzt sich unter Entwickelung von Sauerstoff in Chromoxyd. Sie ist in Wasser sehr leicht mit orangegelber Farbe löslich und selbst zerfliesslich; in schwefelsäurehaltigem Wasser löst sich die Chromsäure weniger leicht auf.

Die Chromsäure wirkt sehr heftig oxydirend; giesst man auf Krystalle von Chromsäure einige Tropfen absoluten Alkohol, so wird sie unter Abgabe von Sauerstoff in Chromoxyd verwandelt, und die Temperatur kann hierdurch so hoch steigen, dass der Alkohol sich entzündet. Die concentrirte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme die Chromsäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu schwefelsaurem Chromoxyd; in den Laboratorien stellt man zuweilen Sauerstoffgas, durch Erhitzen gleicher Theile von saurem chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure

dar. Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chromsäure beim Kochen unter Entwickelung von Chlor in Anderthalbfach-Chlorchrom verwandelt:

$$2\,CrO_3 + 6\,HCl = Cr_2Cl_3 + 6\,HO + 3\,Cl.$$

Chromoxydulsalze.

524. Das Chromoxydul, CrO, ist eine starke Basis, deren Salze aber noch nicht alle, wegen der Schwierigkeit, sowohl die freie Basis, als auch die Salze in unverändertem Zustande darzustellen, sorgfältig untersucht sind. Sie nehmen aus der Luft leicht Sauerstoff auf und verwandeln sich in Chromoxydsalze. Die Lösung des Einfach-Chlorchroms zeigt folgende Reactionen:

Kalilauge bewirkt sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag von Chromoxydulhydrat, der aber bald sich in hellbraunes Chromoxydoxydul unter Entwickelung von Wasserstoffgas verwandelt. Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag; aus der Lösung des Einfach-Chlorquecksilbers fällt es weisses Halb-Chlorquecksilber. Oxydirend wirkende Stoffe, wie Chlor, Salpetersäure u. s. w., verwandeln die Chromoxydulsalze sogleich in Chromoxydsalze.

Chromoxydsalze.

525. Das Chromoxyd ist, ähnlich wie das Eisenoxyd, eine schwache Basis. Die Salze dieses Oxyds zeigen zwei, durch ihre Färbung unterschiedene Modificationen, nämlich eine violette und eine grüne. Mit einigen Säuren hat man schon Salze beider Modificationen dargestellt, mit anderen Säuren konnte man entweder nur violette oder nur grüne Salze gewinnen.

Man kennt ein grün und ein violett gefärbtes schwefelsaures Chromoxyd; Ammoniak giebt mit den Lösungen der beiden Salze verschieden gefärbte Niederschläge; ersteres Salz giebt nämlich einen graublauen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure wieder zu einer grünen Flüssigkeit auflöst. Der aus der violetten

Modification gefällte Niederschlag ist grünlich grau gefärbt und giebt beim Auflösen in Säuren wieder violett gefärbte Salze.

Kali und Natron fällen aus den Lösungen der Chromoxydsalze einen grünlich grauen oder graublauen Niederschlag, der in überschüssigem Alkali sich zu einer grünen Flüssigkeit löst; beim Kochen entfärbt sich die Lösung unter Abscheidung von Chromoxydhydrat.

Kohlensaure Alkalien geben einen grünlichen, im Ueberschuss ein wenig löslichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff fällt die Chromoxydsalze nicht, und Schwefelammonium scheidet aus ihnen Chromoxydhydrat ab.

Die Salze des Chromoxyds und die des Chromoxyduls färben beim Schmelzen mit Borax denselben grün. Beim Schmelzen mit kohlensauren, besser noch mit salpetersauren Alkalien entstehen chromsaure Alkalien, welche in Wasser sich unter gelber Färbung lösen.

Chromalaune.

526. Das schwefelsaure Chromoxyd ist der schwefelsauren Alaunerde isomorph, und kann letzteres Salz in den Alaunen vertreten. Die krystallisirbaren Alaune enthalten alle die violette Modification des Chromoxyds. Man kann drei von diesen Alaunen in schönen Krystallen erhalten:

Kali-Chromalaun . . $Cr_2O_3 . 3SO_3 + KO . SO + 24HO$;
Natron-Chromalaun . $Cr_2O_3 . 3SO_3 + NaO . SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Chromalaun $Cr_2O_3 . 3SO_3 + NH_4O . SO_3 + 24HO$.

Man stellt den Kali-Chromalaun durch gelindes Erhitzen einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, unter Zusatz eines Reductionsmittels, wie Zucker, Weingeist u. s. w., dar. Beim freiwilligen Verdampfen oder, wenn sie concentrirt genug war, beim blossen Erkalten scheiden sich grosse, tief violettroth gefärbte, octaëdrische Krystalle aus, welche, abgesehen von der Farbe, dem gewöhnlichen Alaun vollkommen gleichen. Sie lösen sich leicht in Wasser mit schmutzig violetter Farbe auf, sind aber in Weingeist unlöslich. Erhitzt man die Lösung auf 80°, so wird sie grün und giebt alsdann beim Verdampfen keine Krystalle mehr, sondern es hinterbleibt eine unkrystallinische grüne Masse, welche zwar noch ein Doppelsalz von schwefelsaurem Chromoxyd mit schwefelsaurem Kali ist, aber nicht die Eigenschaften des Chromalauns besitzt. Die Lösungen des grünen schwefelsauren Chromoxyds geben beim Verdampfen mit schwefelsaurem Kali dieselbe Masse.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali.

526b. Man erhält dieses Salz durch Eindampfen einer Lösung von 19 Thln. zweifach-chromsaurem Kali, 23 Thln. einfach-oxalsaurem Kali und 53 Thln. krystallisirter Oxalsäure in schwarzen monoklinometrischen Säulen krystallisirt, die in durchfallendem Licht blau erscheinen. Es besitzt die Zusammensetzung $3\,(KO\,.\,C_2O_3) + Cr_2O_3\,.\,3\,C_2O_3 + 6\,HO$. Bei seiner Entstehung wird die Chromsäure durch einen Theil der Oxalsäure zu Chromoxyd reducirt nach der Gleichung:

$$KO\,.\,2\,CrO_3 + 2\,(KO\,.\,C_2O_3) + 7\,(HO\,.\,C_2O_3)$$
$$= 3\,(KO\,.\,C_2O_3) + Cr_2O_3\,.\,3\,C_2O_3 + 6\,CO_2 + 7\,HO.$$

Chromsaure Salze.

527. Die Chromsäure vereinigt sich mit fast allen Basen; mit den Alkalien bildet sie gut krystallisirte, den entsprechenden schwefelsauren Salzen isomorphe Salze. Chromsaurer Kalk, Strontian und Magnesia sind löslich, die übrigen chromsauren Metallsalze sind unlöslich oder sehr schwer löslich.

Die Chromsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen: einfach- und zweifach-saure Salze; es giebt aber auch ein dreifach-chromsaures Kali. Die neutralen chromsauren Salze sind meist hellgelb gefärbt, die sauren orangeroth. Die löslichen chromsauren Salze lassen sich leicht erkennen, indem sie nicht nur eine, selbst in sehr verdünnten Lösungen deutlich hervortretende Farbe besitzen, sondern auch mit verschiedenen Metallsalzen charakteristische Fällungen geben. Blei- und Wismuthsalze werden hellgelb, Quecksilberoxydsalze hellroth, Silbersalze dunkelroth gefällt. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure geben die chromsauren Salze eine grüne Lösung von Anderthalbfach-Chlorchrom.

Chromsaures Kali.

528. Die Verbindungen der Chromsäure mit Kali sind die wichtigsten Chromverbindungen, und sie werden für die Malerei und Färberei in grosser Menge gebraucht. Man gewinnt das chromsaure Kali direct aus dem Chromeisenstein; man reinigt denselben durch Waschen und Schlemmen von leichten sandigen

oder thonigen Beimengungen, und erhitzt ihn, feingepulvert, mit kohlensaurem Kali, zuweilen unter Zusatz von salpetersaurem Kali im Flammofen, wobei die Oxydation durch fortwährendes Umrühren befördert wird. Es bildet sich hierbei chromsaures Kali, welches aber stets mit kieselsaurem Kali und Alaunerde-Kali vermengt erscheint. Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, worin die Alkalisalze sich lösen, und die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert; die Kieselsäure scheidet sich hierbei ab, und das einfach-chromsaure Kali verwandelt sich in zweifach-chromsaures Kali, welches letztere Salz, da es schwerer löslich ist als neutrales chromsaures Kali, leicht auskrystallisirt. Es wird durch eine zweite Krystallisation gereinigt.

Das zweifach-chromsaure Kali, $KO . 2 CrO_3$, stellt schöne, roth gefärbte Krystalle des triklinometrischen Systems dar; es schmilzt noch vor der Rothglühhitze ohne Zersetzung, und zerfällt erst in höherer Temperatur in neutrales chromsaures Kali, Chromoxyd und entweichenden Sauerstoff. Das Salz ist wasserfrei, löst sich in 10 Thln. kaltem und einer viel kleineren Menge von warmem Wasser.

Neutrales (einfach-) chromsaures Kali erhält man auf Zusatz von kohlensaurem Kali zu einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, womit man fortfährt, bis diese eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Beim Abdampfen krystallisirt das Salz in derselben Form wie das schwefelsaure Kali, aber mit gelber Farbe. Das neutrale chromsaure Kali ist in Wasser sehr leicht löslich; kaltes Wasser löst mehr als sein doppeltes Gewicht davon auf, und warmes Wasser noch weit mehr. Die Lösung des einfach-chromsauren Kalis färbt die geröthete Lackmustinctur wieder blau.

Das zweifach-chromsaure Ammoniumoxyd, $NH_4O . 2 CrO_3$, krystallisirt in orangerothen Tafeln.

Zweifach-chromsaures Chlorkalium oder chlorchromsaures Kali.

529. Beim Kochen einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure, bis sie anfängt Chlor zu entwickeln, färbt sich die Flüssigkeit braun und scheidet orangegelb gefärbte, schöne Krystalle eines Salzes ab, welches man als eine Verbindung von Chromsäure mit Chlorkalium, $KCl . 2 CrO_3$, ansehen kann. Richtiger vielleicht betrachtet man diesen Körper als zweifach-chromsaures Kali, in welchem 1 Aeq. Chromsäure durch 1 Aeq. Chlorchromsäure, CrO_2Cl, vertreten ist. Die For-

mel des Salzes muss alsdann $KO \, . \, (CrO_3 + CrO_2Cl)$ geschrieben werden.

Chlorchromsäure.

530. Man kann in der That die Chlorchromsäure, CrO_2Cl, isolirt darstellen. Man schmilzt zuerst in einem Tiegel 10 Thle. Kochsalz mit 17 Thln. zweifach-chromsaurem Kali zusammen, giesst die Masse noch flüssig auf ein Eisenblech aus, und bringt die fest gewordenen Stücke in einer Retorte mit 30 Thln. concentrirter Schwefelsäure zusammen. Die Einwirkung beginnt sogleich, und man muss nur zuletzt erhitzen. In der mit Eis abgekühlten Vorlage verdichtet sich eine blutrothe Flüssigkeit, von 1,71 specif. Gewicht, welche gegen 120° siedet. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure, $CrO_2Cl + HO = CrO_3 + HCl$, sie muss daher in zugeschmolzenen Gläsern aufgehoben werden.

Verbindungen des Chroms mit Chlor.

531. Das Chrom bildet zwei Verbindungen mit dem Chlor, ein dem Oxydul entsprechendes Einfach-Chlorchrom, $CrCl$, und ein dem Oxyd entsprechendes Anderthalbfach-Chlorchrom, Cr_2Cl_3.

Das Einfach-Chlorchrom stellt man dar, indem man einen Strom von Wasserstoffgas über Anderthalbfach-Chlorchrom leitet, welches in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzt ist. Das Einfach-Chlorchrom ist weiss und löst sich in Wasser zu einer blauen Flüssigkeit auf; diese zieht schnell Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich in ein Oxychlorchrom, Cr_2Cl_2O. Die Lösung des Einfach-Chlorchroms absorbirt, wie die des Einfach-Chloreisens, reichlich das Stickstoffoxydgas.

532. Das wasserfreie Anderthalbfach-Chlorchrom, Cr_2Cl_3, stellt man durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Chromoxyd und Kohle in einem Strom trocknen Chlorgases dar. Man verfährt hierbei genau wie bei der Darstellung des Chloraluminiums (475.). Das Chlorchrom scheidet sich in dem vorderen Theil der Röhre in Gestalt prächtig pfirsichblüthrother krystallinischer Blätter ab, die selbst in einem Strom von Chlorgas nur schwer sich verflüchtigen lassen. Es kann mit kaltem Was-

ser zusammengebracht werden, ohne sich im Geringsten darin zu lösen; kochendes Wasser löst es allmälig zu einer grünen Flüssigkeit auf. Enthält das zugesetzte Wasser eine ganz kleine Menge von Einfach-Chlorchrom, Cr Cl, gelöst, so wird das Anderthalbfach-Chlorchrom sogleich unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst, welche mit der durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Lösung identisch ist. Schon die kleinste Menge von Einfach-Chlorchrom, $\frac{1}{10000}$, reicht hin, um diese merkwürdige Wirkung hervorzubringen.

Die durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure erhaltene Lösung giebt beim Abdampfen eine zerfliessliche grüne Masse, welche nach dem Trocknen an trockner Luft die Formel $Cr_2 Cl_3 + 9 HO$ besitzt. Beim Erhitzen derselben entweicht Wasser und Chlorwasserstoffsäure; es hinterbleibt ein Oxychlorür.

Kobalt.

Aequivalent: Co = 29,5.

533. Man erhält das reine metallische Kobalt *) durch Reduction seiner Oxyde in einem Strom von Wasserstoffgas, aber es ist alsdann ein schwarzes, pyrophorisches Pulver, ähnlich dem auf gleiche Weise dargestellten metallischen Eisen; es entzündet sich, sowie man es an die Luft bringt. In dichterem und daher weniger leicht oxydirbarem Zustande erhält man das Kobalt, wenn man die Reduction in einer höheren Temperatur vornimmt, wie man sie z. B. in einer mit Kohlen erhitzten Porcellanröhre erreichen kann. Die Oxyde des Kobalts lassen sich, ähnlich wie die Oxyde des Eisens, leicht durch sogenannte Cämentation mit Kohle reduciren. Bringt man in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel Kobaltoxyd und erhitzt dasselbe in einem Essenfeuer, so erhält man eine geschmolzene Metallmasse von kohlenstoffhaltigem Kobalt. Dieses Kobalt ist grau, gleicht im Glanze dem Gusseisen und besitzt wenig Dehnbarkeit; es zerspringt unter

*) Brandt stellte 1733 das Kobalt zuerst im metallischen Zustande dar.

dem Hammer. Man kann reines und geschmolzenes Kobalt nach einem Verfahren darstellen, welches beim Eisen nicht zum Ziel führt. In eine am einen Ende verschlossene Porcellanröhre bringt man so viel oxalsaures Kobaltoxydul, als man hineinbringen kann, setzt diese mit einem Deckel verschlossene Röhre in einen hessischen Tiegel, füllt den Zwischenraum mit Thon aus, und erhitzt im stärksten Schmiedefeuer. Das oxalsaure Kobaltoxydul zersetzt sich hierbei nach der Gleichung:

$$CoO . C_2O_3 = Co + 2CO_2,$$

unter Kohlensäureentwickelung in metallisches Kobalt, welches allein zurückbleibt und bei hinreichend hoher Temperatur zu einer Masse schmilzt. Das auf diese Weise erhaltene Kobalt ist stahlgrau, fähig eine schöne Politur anzunehmen; seine Dichtigkeit beträgt 8,5. Das Kobalt ist fast in gleichem Grade wie das Eisen magnetisch.

Das Kobalt verändert sich an feuchter Luft weniger schnell als das Eisen, aber mit der Zeit überzieht es sich mit einem braunschwarzen Rost. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in Oxyd.

Das Kobalt löst sich in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas, langsamer aber als Eisen oder Zink, auf.

Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

534. Das Kobalt bildet zwei bestimmte Oxyde, das Kobaltoxydul, CoO, und das Kobaltoxyd, Co_2O_3.

Man erhält das Kobaltoxydul in Verbindung mit Wasser durch Zusatz von Kalilauge zu der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes. Der gallertartige, lavendelblaue Niederschlag ist eine basische Verbindung von Kobaltoxydul mit der vorhandenen Säure, und er geht beim Kochen leicht in rosenrothes Kobaltoxydulhydrat über, dem sich durch Waschen mit kochendem Wasser alles Kali entziehen lässt. Durch Glühen bei abgehaltener Luft verliert es das Wasser und geht in Kobaltoxydul über. Auch beim Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul hinterbleibt das Kobaltoxydul in reinem Zustande, wenn die Luft abgehalten ist; aber bei Luftzutritt nimmt es Sauerstoff auf, und scheint sich in ein dem Magneteisen ähnlich zusammengesetztes Oxydoxydul zu ver-

wandeln. Das Kobaltoxydul ist eine starke Basis, welche mit den Säuren roth gefärbte, den Salzen der übrigen Oxyde von der Formel RO isomorphe Salze bildet.

Das Kobaltoxyd erhält man beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, worin Kobaltoxydulhydrat suspendirt ist; die Flüssigkeit färbt sich rosenroth, der Niederschlag schwarz. Es geht hierbei der dritte Theil des Oxyds in Chlormetall über, und der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem übrigen Oxyd:

$$3\,CoO + Cl = Co_2O_3 + CoCl.$$

Fällt man das gelöste Chlorkobalt durch Kali, und leitet abermals Chlor durch die Flüssigkeit, so kann man sämmtliches Kobaltoxydul in Kobaltoxyd überführen; schneller kommt man zum Ziel, wenn man Kobaltoxydulhydrat sogleich mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Alkali behandelt.

Kobaltoxydulsalze.

535. Die Kobaltoxydulsalze sind meistens johannisbeerroth oder pfirsichblüthroth gefärbt; ihre Lösungen sind meistens hellroth und nur einige derselben, wie das Einfach-Chlorkobalt, besitzen im concentrirten Zustande eine schöne blaue Farbe. Diese Farbenänderung ist entweder von einer Aenderung des Wassergehalts oder dem Uebergang in eine andere Modification abhängig. Man beobachtet sie auch beim Erhöhen der Temperatur. Die rosenroth gefärbten Krystalle von Chlorkobalt nehmen beim gelinden Erwärmen eine schön blaue Farbe an, ohne dabei merklich Wasser zu verlieren, denn beim Erkalten erhalten sie wieder ihre ursprüngliche Farbe. Schreibt man auf ein Papier mit einer, in eine verdünnte Lösung von Chlorkobalt getauchten Feder, so sind die Schriftzüge nach dem Verdunsten des Wassers nicht bemerklich, weil das Chlorkobalt sich in seiner rothen Modification befindet. Nähert man das Papier aber dem Feuer, so geht das Chlorkobalt in Folge der höheren Temperatur in die blaue Modification über, und die Schriftzüge kommen auf dem Papier deutlich zum Vorschein. Je mehr das Papier erkaltet, um so mehr verwischen sich die Schriftzüge, und sie verschwinden gänzlich, wenn das Papier nicht zu stark erhitzt wurde. In der nämlichen Weise kann man die Schrift mehrmals hervortreten und verschwinden lassen. Diese Eigenschaft hat das Chlorkobalt

allgemeiner bekannt gemacht und ihm den Namen sympathetische Tinte gegeben.

Die Lösungen der Kobaltoxydulsalze geben mit Kali oder Natron in der Kälte lavendelblaue Niederschläge; Ammoniak fällt die Lösungen nicht, wenn sie überschüssige Säure enthalten, weil ein durch Ammoniak nicht zersetzbares Ammoniakdoppelsalz sich bildet.

Kohlensaure Alkalien geben einen rosenrothen Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxydul. Phosphorsaure und arsensaure Alkalien fällen die Kobaltsalze pfirsichblüthroth; Ferrocyankalium fällt sie schmutzig grün.

Die freie Säure enthaltenden Kobaltsalze werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; Schwefelammonium fällt wasserhaltiges schwarzes Schwefelkobalt.

Das schwefelsaure Kobaltoxydul stellt man durch Auflösen von Kobaltoxydul in Schwefelsäure dar; bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es mit 7 Aeq. Wasser, $CoO \, . \, SO_3 + 7 HO$, in der nämlichen Form wie das schwefelsaure Eisenoxydul. Die zwischen 20 und 30° entstandenen Krystalle enthalten nur 5 Aeq. Wasser, sie haben die Form der entsprechenden schwefelsauren Magnesia.

Das salpetersaure Kobaltoxydul erhält man durch Auflösen des Metalls oder des Oxyds in Salpetersäure; beim Erhitzen zersetzt es sich leicht, und bei geeigneter Temperatur kann man es in $CoO \, . \, Co_2O_3$ verwandeln.

Das oxalsaure Kobaltoxydul scheidet sich auf Zusatz von Oxalsäure zu einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul in kleinen, rosenrothen Krystallen ab. Dieses Salz ist in Wasser sehr wenig löslich.

Das arsensaure Kobaltoxydul kommt als ein karmoisinrothes Mineral, Kobaltblüthe genannt, von der Formel $3 CoO \, . \, AsO_5 + 8HO$ vor.

Chlorkobalt: $CoCl$.

536. Man stellt das Chlorkobalt durch Auflösen von Kobaltoxydul in Chlorwasserstoffsäure dar. Wir haben schon erwähnt, dass es eine rothe und eine blaue Modification giebt.

Eine mit Salmiak versetzte Lösung von Chlorkobalt zieht aus der Luft allmälig Sauerstoff an und scheidet karminrothe Krystalle ab. Dieselben Krystalle erhält man, wenn eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Chlorkobaltlösung, nachdem sie einige Tage an der Luft gestanden hat, mit Salmiak gekocht

wird. Die regulär krystallisirte Verbindung besitzt wahrscheinlich die Formel $3NH_3 + Co_2Cl_3$. Andere gelb gefärbte Krystalle scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure zu der an der Luft oxydirten Lösung von Chlorkobalt-Ammoniak aus. Sie besitzen die Formel $6NH_3 + Co_2Cl_3$.

Verbindungen des Kobalts mit Arsen und Schwefel.

537. In der Natur kommen mehrere Verbindungen des Arsens mit Kobalt krystallisirt vor, aber gewöhnlich enthalten diese Mineralien gleichzeitig Arsenverbindungen des Nickels und Eisens. Der Speisskobalt, CoAs, findet sich in zinnweissen, metallglänzenden Krystallen des regulären Systems. Der Kobaltkies, welcher gleichfalls im regulären System krystallisirt, ist röthlich silberweiss, metallglänzend und wesentlich nach der Formel $Co_3S_4 = CoS + Co_2S_3$ zusammengesetzt, doch enthält er gewöhnlich Nickel und Eisen. Das Kobalt kommt auch gleichzeitig mit Arsen und Schwefel verbunden als $CoAs + CoS_2$ oder sogenannter Kobaltglanz in metallglänzenden, röthlich silberweissen regulären Krystallen vor.

Kobaltidcyanverbindungen.

537b. Die Kobaltoxydulsalze geben mit Cyankalium einen schmutzig rothen Niederschlag von Cyankobalt, der in überschüssigem Cyankalium sich löst, durch Säuren aber wieder gefällt wird. Kocht man die Lösung desselben in Cyankalium, so entweicht Wasserstoffgas, und es entsteht eine dem Ferridcyankalium entsprechende Verbindung: $3K.Cy_6Co_2$, Kobaltidcyankalium genannt, welche beim Abdampfen der Lösung in monoklinometrischen, blassgelben Krystallen erhalten wird: $(2CoCy + 4KCy + HO = 3K.Cy_6Co_2 + KO + H)$. Die Lösung des Kobaltidcyankaliums wird durch Säuren nicht gefällt. Mit den meisten Metallsalzen giebt sie unlösliche Niederschläge, in welchen die 3 Aeq. Kalium durch 3 Aeq. anderer Metalle ersetzt sind. Mit Kupferoxydsalzen z. B. erhält man einen hellblauen

in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $3Cu . Cy_6 Co_2 + 7HO$. Durch Behandeln des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff wird die Kobaltidcyanwasserstoffsäure, $3H . Cy_6 Co_2$, erhalten, die aus der concentrirten Lösung in farblosen Nadeln krystallisirt.

Smalte.

538. Das Kobaltoxydul verbindet sich leicht mit schmelzbaren kieselsauren Salzen zu schön blau gefärbten Gläsern. Man wendet es daher in grosser Menge zum Färben des Porcellans an; die dadurch erzeugte Farbe widersteht den höchsten Temperaturen, wenn nicht desoxydirende Stoffe gegenwärtig sind.

Man bereitet fabrikmässig ein blaues, kobalthaltiges Glas, welches in feines Pulver verwandelt, zum Bläuen des Papiers und der Leinwand angewendet wird. Man nennt dasselbe Smalte.

Kobalt-Blau oder Thénard'sches Blau.

539. Das Kobaltoxydul ist das färbende Princip noch in einer anderen, in der Malerei gewöhnlich unter dem Namen Kobaltblau angewendeten Farbe, welche man auf folgende Weise bereitet. Man fällt eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit phosphorsaurem Natron; andererseits schlägt man eine Alaunlösung mit kohlensaurem Natron nieder, und vermengt die gallertartigen Niederschläge im Verhältniss von 3 phosphorsaurem Kobaltoxydul auf 12 — 13 Alaunerdehydrat. Das Gemenge wird getrocknet und in einem Tiegel geglüht, wobei es sich in ein schön blau gefärbtes Pulver verwandelt. Man muss hierbei den Zutritt von verbrennlichen Dämpfen des Heerdes zu der Masse vermeiden, weil diese die Farbe bedeutend verschlechtern; man legt daher gewöhnlich auf den Boden des Tiegels etwas Quecksilberoxyd, wodurch eine Atmosphäre von Sauerstoff hervorgebracht und die Reduction des Kobaltoxyduls verhindert wird.

Nickel.

Aequivalent: Ni = 29,6.

540. Man stellt das Nickel*) auf dieselbe Weise wie das Kobalt in metallischem Zustand dar. Hat man das Nickel bei möglichst gelinder Hitze reducirt, so entzündet sich das pulverförmige Metall, sobald es an die Luft gebracht wird. Das in einem Kohlentiegel im Essenfeuer reducirte Nickel verbindet sich mit Kohlenstoff und schmilzt zu einer Metallmasse. Durch Erhitzen von oxalsaurem Nickeloxydul in dem heftigsten Schmiedefeuer erhält man reines Nickel in geschmolzenem Zustand.

Die Darstellung des Nickels im Grossen aus den Schwefel und Arsen enthaltenden Nickelerzen, in welchen das Nickel stets von Kobalt, Eisen und Kupfer begleitet ist, wird als Fabrikgeheimniss angesehen. Im Allgemeinen entfernt man Arsen und Schwefel zum Theil durch Rösten, behandelt den Rückstand mit Salzsäure, worin die Metalloxyde nebst Arsensäure sich lösen, und fällt durch wenig Kalkmilch und Chlorkalk zuerst arsensaures Eisenoxyd sowie Kupferoxyd aus, worauf man durch einen weiteren Zusatz von Chlorkalk Kobaltoxyd niederschlägt. So lange hierbei noch Kobalt in Lösung sich befindet, fällt kein Nickel nieder; nach Abscheidung des Kobaltoxyds schlägt man durch weiteren Zusatz von Kalkmilch das Nickel vollständig als Nickeloxydulhydrat nieder. Man trocknet dasselbe und reducirt das Nickel durch Glühen mit Kohle oder kohlereichen organischen Stoffen.

Das Nickel ist ein weisses, etwas grau gefärbtes Metall; dehnbarer als Kobalt, lässt es sich zu Platten schlagen und zu ziemlich feinem Draht ziehen. Seine Dichtigkeit beträgt etwa 8,8. Es ist fast ebenso stark magnetisch, wie das Eisen, verliert aber diese Eigenschaft beim Erhitzen auf 400°. An feuchter Luft hält es sich sehr gut, und verwandelt sich erst beim Erhitzen an der Luft in Oxyd. In Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

*) Wurde als eigenthümliches Metall 1731 von Cronstedt und Bergemann erkannt.

Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

541. Es giebt zwei Oxyde des Nickels:

Das Nickeloxydul, NiO, wird in Verbindung mit Wasser durch Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul als apfelgrüner Niederschlag erhalten, welcher nach sorgfältigem Auswaschen mit kochendem Wasser bei Luftabschluss geglüht, reines Nickeloxydul von grünlich-grauer Farbe hinterlässt. Man kann es auch durch Glühen von kohlensaurem Nickeloxydul darstellen; auch das salpetersaure Nickeloxydul hinterlässt beim Glühen Oxydul, doch muss man, um dasselbe rein zu erhalten, eine möglichst starke Hitze geben.

Das Nickeloxyd, Ni_2O_3, erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Nickeloxydulhydrat; einfacher ist es, das Nickeloxydul mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron zu behandeln. Das auf diese Weise dargestellte Hydrat von Nickeloxyd ist ein schwarzes Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlorgas löst.

Nickeloxydulsalze.

542. In wasserhaltigem Zustande sind die Nickeloxydulsalze schön grün gefärbt; aber die meisten werden durch den Verlust des Wassers gelb. Ihre Lösungen zeigen eine schön smaragdgrüne Farbe; sie werden durch fixe Alkalien apfelgrün gefällt. Ammoniak fällt die mit überschüssiger Säure versetzten Lösungen nicht, und in neutralen Lösungen tritt nur eine theilweise Fällung ein; durch überschüssiges Ammoniak wird auch dieser Niederschlag mit blauer Farbe gelöst. Kohlensaures Kali oder Natron bringen in den Nickellösungen hellgrüne Niederschläge von basisch kohlensaurem Nickeloxydul, $NiO . CO_2 + NiO . HO$, hervor. Phosphorsaure und arsensaure Alkalien geben blassgrüne Niederschläge; Ferrocyankalium fällt sie grünlich-weiss. Die Lösungen der Nickeloxydulsalze werden, wenn sie überschüssige Säure enthalten, von Schwefelwasserstoff nicht gefällt, aber in den neutralen Lösungen derselben, besonders wenn das Nickeloxydul mit

einer schwachen Säure verbunden ist, entsteht ein schwarzer Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelnickel. Schwefelammonium giebt mit Nickelsalzen denselben Niederschlag. Die Nickeloxydulsalze geben mit Cyankalium einen grünen Niederschlag von Cyannickel, der in überschüssigem Cyankalium sich löst. Beim Eindampfen krystallisirt eine Doppelverbindung $NiCy = KCy$. Aus der Lösung scheidet Quecksilberoxyd alles Nickeloxydul ab, indem sich lösliches Cyanquecksilber bildet. Da das Kobalt sich gegen Cyankalium verschieden verhält, insofern das Kobaltidcyankalium durch Quecksilberoxyd nicht gefällt wird, so wendet man Cyankalium und Quecksilberoxyd zur Trennung von Nickel und Kobalt an.

Das schwefelsaure Nickeloxydul krystallisirt leicht mit 7 Aeq. Krystallwasser. Die aus neutralen Lösungen sich abscheidenden dunkelgrünen Krystalle haben die Form des Bittersalzes (rhombisches Krystallsystem); aus stark sauren Lösungen scheiden sich quadratische Krystalle von gleicher Zusammensetzung aus.

Auf Zusatz von Oxalsäure zu einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxyd entsteht anfangs kein Niederschlag; aber nach einiger Zeit scheidet sich das oxalsaure Nickeloxydul als krystallinisches Pulver fast vollständig ab, so dass nur eine kleine Menge davon in Lösung bleibt.

Verbindungen des Nickels mit Arsen und Schwefel.

542b. Das Schwefelnickel, NiS, findet sich als Mineral, Haarkies genannt, in der Natur; viele Magnetkiese enthalten geringe Mengen von Schwefelnickel beigemengt. Der Kupfernickel ist ein Mineral von der Formel $NiAs$. Der dem Glanzkobalt entsprechende und ähnliche Nickelglanz hat die Zusammensetzung $NiAs + NiS_2$.

Bei der Fabrikation der Smalte aus nickelhaltigen Kobalterzen scheidet sich unter der geschmolzenen Glasmasse die sogenannte Kobaltspeise (oder Nickelspeise) in metallglänzenden, häufig krystallinischen Massen ab. Sie besitzt gewöhnlich die Zusammensetzung Ni_3As. Man benutzt sie zur Darstellung des Nickels.

Neusilber oder Argentan.

543. Das Nickel findet in den Gewerben sehr häufig Anwendung, da es mehrere silberweisse und einer schönen Politur fähige Legirungen bildet. Das gewöhnliche Neusilber besteht aus 100 Thln. Kupfer, 60 Thln. Zink und 40 Thln. Nickel. Je grösser man den Nickelgehalt nimmt, um so mehr nähert sich die Farbe der Legirung der des Silbers. Man verfertigt daraus verschiedene Verzierungen, namentlich an Wagen, Geschirren, Sporen u. s. w., und wendet es auch zu Küchengeräthschaften an. Da aber die Legirung leicht oxydirbar ist, so ist letztere Anwendung immer mit Gefahr verbunden, weil die Legirung, namentlich in Berührung mit sauren Flüssigkeiten, sehr giftige Salze giebt.

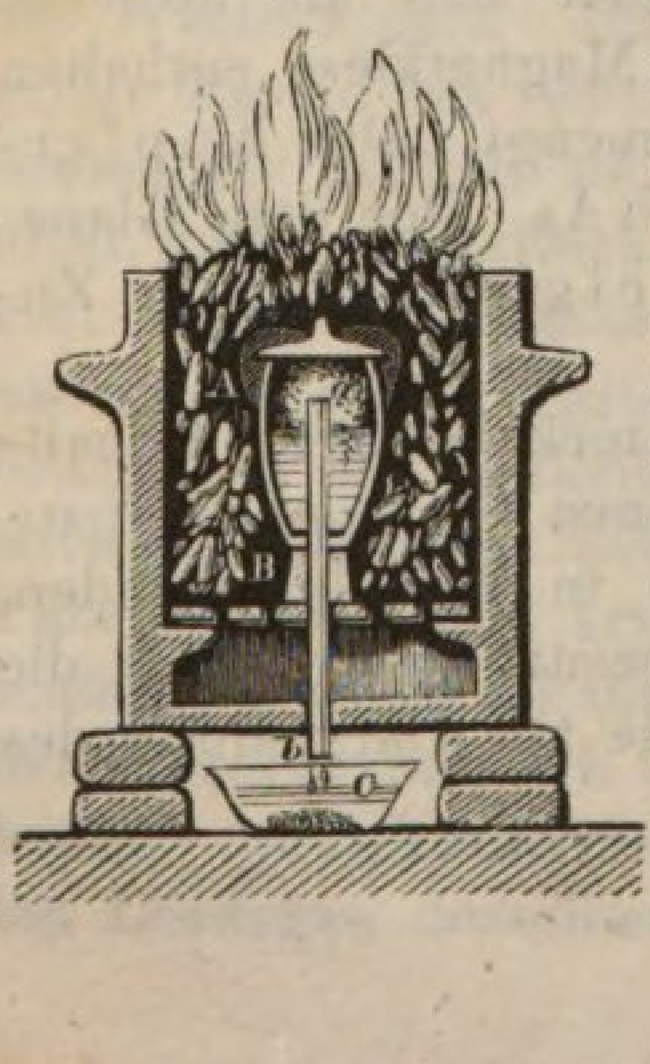
Zink.

Aequivalent: Zn = 32,5.

544. Das Zink wird jetzt zu sehr vielen Zwecken verwendet; das käufliche Zink ist übrigens nicht ganz rein, und nur das zu feinen Platten ausgewalzte Metall nähert sich fast der vollkommenen Reinheit, weil schon die Gegenwart geringer Verunreinigungen hinreicht, die Dehnbarkeit des Zinks bedeutend zu vermindern und es für das Auswalzen unfähig zu machen.

Das Zink schmilzt bei etwa 500° und siedet in der Weissglühhitze; man kann es daher durch Destillation reinigen. Zu diesem Zweck bringt man käufliches Zink in eine irdene Retorte, stellt diese in einen Flammofen, und taucht den Hals der Retorte in eine mit Wasser gefüllte Schüssel unter, worin sich das destillirte Zink verdichtet. Besser nimmt man die Destillation des Zinks in folgendem Apparat vor: Ein thönerner Tiegel *A* (Fig. 148) wird am Boden durchbohrt und auf einen gleichfalls mit einem Loch versehenen Stein *B* gestellt. In die beiden entsprechend weiten Löcher wird eine Thonröhre *ab* genau eingepasst, die oben

Fig. 148.



bis an das Ende des Tiegels geht und unten aus dem Ofen herausragt. Das zu destillirende Zink bringt man in den Tiegel, lutirt den Deckel luftdicht und erhitzt ihn im Ofen, bis das anfangs geschmolzene Zink sich in Dampf verwandelt. Der Dampf hat keinen anderen Ausweg als die Röhre, in welcher er sich durch Abkühlung wieder verdichtet. Das geschmolzene Metall fliesst dann in der Röhre herunter und wird in einer mit Wasser gefüllten Schüssel *C* gesammelt. Man nennt dies eine *Destillatio per descensum*.

Durch Destillation wird das Zink indessen nicht von allen Metallen frei erhalten, weil sie in so hoher Temperatur stattfindet, dass ein Theil der beigemengten Metalle von den Zinkdämpfen übergerissen wird.

Das Zink ist bläulich-weiss gefärbt und zeigt auf dem frischen Bruch grosse glänzende Krystallblätter. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es brüchig, wird aber etwas über 100° dehnbar, und bei 200° abermals spröde, und zwar in so hohem Grade, dass es sich in einem Mörser pulvern lässt.

Die Unbekanntschaft mit diesem eigenthümlichen Verhalten des Zinks hat der Anwendung desselben in den Gewerben anfangs viele Schwierigkeiten bereitet, und in alten Zeiten hat man das Zink nur in seinen Legirungen verwendet. Jetzt wird es zu dünnen Platten ausgewalzt, mit welchen man die Häuser deckt, und woraus man Badewannen oder andere grosse Gefässe verfertigt. Man darf aber diese Gefässe niemals zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln benutzen, weil das Zink an der Luft und in Berührung mit selbst schwachen Säuren sich leicht oxydirt und giftige Salze liefert.

Die Dichtigkeit des Zinks schwankt zwischen 6,88 und 7,20, je nachdem es geschmolzen oder ausgewalzt ist.

545. Das Zink ist sehr leicht oxydirbar und seine Oberfläche wird an feuchter Luft sehr bald matt; die Oxydation findet aber nur auf der Oberfläche statt. Erhitzt man es an der Luft über seinen Schmelzpunkt, so fängt es Feuer und verbrennt mit weisser, stark leuchtender Flamme, deren Glanz hauptsächlich dadurch bewirkt wird, dass der Zinkdampf durch seine Vereinigung mit Sauerstoff ein nicht flüchtiges Oxyd bildet, das sich in der Flamme abscheidet und zum Weissglühen erhitzt wird. Das Zink löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure und in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Das reine Metall löst sich hierbei schwieriger, als wenn es mit anderen Metallen verunreinigt ist. Das Zink zersetzt in der Hitze den Wasserdampf

leicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas, und bei fein zertheiltem Metall fängt diese Zersetzung schon in einer, 100° wenig übersteigenden Temperatur an.

Das Zink löst sich auch in kochender Kali- oder Natronlauge mit Entwickelung von Wasserstoff zu löslichen Zinkoxyd-Alkaliverbindungen auf; berührt man das Zink mit einem Stück Eisen, so findet die Zersetzung des Wassers in der alkalischen Flüssigkeit schon in der Kälte statt. Es löst sich hierbei nur Zink auf, und das Eisen wirkt nur dadurch, dass es mit dem Zink ein Volta'sches Paar bildet, in welchem letzteres das positive Element ausmacht und hierdurch eine hinreichende Verwandtschaft zum Sauerstoff erhält, um das Wasser in Gegenwart von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur zu zerlegen. Diese Zersetzung des Wassers in alkalischen Flüssigkeiten findet namentlich bei den verzinkten oder galvanisirten Eisenplatten leicht statt. Auf der Wand des Gefässes scheiden sich hierbei leicht kleine, aber glänzende Krystalle von Zinkoxydhydrat, $ZnO + HO$, ab.

Verbindung des Zinks mit Sauerstoff.

546. Es giebt nur ein Oxyd des Zinks, das Zinkoxyd, ZnO, eine starke Basis, welche in ihren Salzen mit der Magnesia, dem Eisen-, Kobalt- und Nickeloxydul isomorph ist. Man erhält das Zinkoxyd durch Erhitzen des Metalls an der Luft, bis dieses sich entzündet. Nimmt man das Erhitzen in einem schief stehenden Tiegel vor, so bekleiden sich die Wände des Tiegels mit einer weissen, flockigen Substanz, und ein Theil derselben wird von dem Luftzug fortgerissen. Die alten Chemiker nannten es *Lana philosophica*.

Man erhält das Zinkoxyd hierdurch zuweilen mit kleinen Antheilen von Metall vermengt, und muss es daher durch Schlämmen reinigen. Das reine Zinkoxyd stellt man aber besser durch Glühen von salpetersaurem Zinkoxyd oder basich kohlensaurem Zinkoxyd dar, welches letztere beim Fällen einer Zinklösung mit kohlensaurem Alkali niedergeschlagen wird. Die Lösungen der Zinkoxydsalze geben mit Kali einen weissen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, welcher aber sehr hartnäckig etwas Kali zurückhält.

Das wasserfreie Zinkoxyd ist weiss, beim Erhitzen wird es

gelb, nimmt aber beim Erkalten wieder seine ursprüngliche Farbe an.

Durch Vermischen von Zinkoxyd mit trocknenden Oelen erhält man eine weisse Oelfarbe, welche die aus Bleiweiss bereitete Farbe vollkommen ersetzen kann. Seit Kurzem wird das Zinkweiss im Grossen dargestellt. Es hat vor dem Bleiweiss den Vorzug, dass es durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht geschwärzt wird und die Arbeiter in den Fabriken nicht den gefährlichen Krankheiten aussetzt wie das Bleiweiss.

Zinkoxydsalze.

547. Die Zinkoxydsalze sind farblos, wenn die Säure selbst keine eigenthümliche Farbe besitzt. Ihre Lösungen geben mit Kali, Natron oder Ammoniak Niederschläge, die sich auf Zusatz von überschüssigem Alkali lösen. Die Lösungen der kohlensauren Alkalien geben, wie auch das Ferrocyankalium, phosphorsaure und arsensaure Alkalien, weisse Niederschläge. Schwefelwasserstoff fällt die mit Säure versetzten Lösungen der Zinksalze nicht, Schwefelammonium giebt einen weissen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

548. Das schwefelsaure Zinkoxyd ist das wichtigste Zinksalz; es wird in den Laboratorien durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es mit 7 Aeq. Krystallwasser, wovon 6 leicht in einer, 100° nur wenig übersteigenden Temperatur weggehen. Die Krystalle gehören zum rhombischen System und zeigen genau die Form des Bittersalzes. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in seinem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser, bei 100° ist seine Löslichkeit unendlich gross, da es schon in seinem Krystallwasser schmilzt.

Im Grossen wird das schwefelsaure Zinkoxyd durch Rösten der Blende (Schwefelzink) dargestellt, welches in Haufen vorgenommen wird. Ein Theil des Schwefels entweicht hierbei als schwefelige Säure, aber ein grosser Theil des Schwefelzinks verwandelt sich, wenn nicht zu stark erhitzt wird, in schwefelsaures Zinkoxyd. Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Man schmilzt ge-

wöhnlich, um das Salz zum Transport geeigneter zu machen, das Salz in seinem Krystallwasser und giesst die Flüssigkeit in Formen, worin es in backsteinartigen Stücken erstarrt. Man wendet dieses Salz unter dem Namen weisser Vitriol in Kattundruckereien an.

Kohlensaures Zinkoxyd.

549. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron zu der Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd fällt nicht einfach-kohlensaures Zinkoxyd, sondern ein basisch kohlensaures Zinkoxyd, $2(ZnO.CO_2) + 3(ZnO.HO)$, nieder. Das einfach-kohlensaure Zinkoxyd kommt dagegen als edler Galmei in der Natur vor, und ist eines der häufigsten Zinkerze. Gewöhnlich kommt der Galmei in derben Massen vor, seltener findet er sich in Rhomboëdern, ähnlich dem Kalkspath, und erhält alsdann den Namen Zinkspath.

Kieselsaures Zinkoxyd.

549 b. Das rhombisch krystallisirte Kieselzinkerz (auch Galmei genannt), $2(3ZnO.SiO_3) + 3HO$, wird neben Zinkspath zur Darstellung des Zinks angewendet.

Verbindung von Zink mit Schwefel.

550. Beim Erhitzen von Zinkfeile mit Schwefelblumen entsteht Schwefelzink, aber es ist schwer, auf diese Weise alles Zink in Schwefelzink überzuführen. Man erreicht besser den Zweck, wenn man ein sehr inniges Gemenge von Zinkoxyd und Schwefelblumen erhitzt, wobei der Sauerstoff sich mit Schwefel zu schwefeliger Säure vereinigt und Schwefelzink, ZnS, als gelblichweisses Pulver hinterbleibt. Das Schwefelzink kommt in der Natur sehr häufig vor; es ist ein gelblich-braunes, durchscheinendes, in regulären Octaëdern krystallisirtes Mineral, welches die Mineralogen Blende nennen.

Verbindung von Zink und Chlor.

551. Das Zink wird von gasförmigem Chlor leicht angegriffen und in einen weissen, butterartigen, leicht schmelzbaren Kör-

per verwandelt, der bei der Rothglühhitze destillirt. Dieses Chlorzink, Zn Cl, erhält man auch durch Behandlung von Zink mit Chlorwasserstoffsäure in Lösung, beim Abdampfen und Erkalten gesteht dann die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Das Chlorzink ist in Wasser sehr leicht löslich, selbst zerfliesslich, und löst sich auch in Alkohol reichlich auf. Dampft man eine wässerige Lösung von Chlorzink kochend ein, so steigt der Siedepunkt fortwährend bis 250°, bei welcher Temperatur das Chlorzink wasserfrei, aber flüssig ist. Man kann es hierauf bis 400° erhitzen, ohne dass viel verdampft, und man benutzt diese Eigenschaft des Chlorzinks häufig, um Körper in einer Flüssigkeit auf eine hohe, aber bestimmte Temperatur zu erhitzen. Man wendet daher das Chlorzinkbad in vielen Fällen statt des Oelbades an.

Das Chlorzink wird ferner zur Conservirung anatomischer Präparate angewendet.

Metallurgie des Zinks.

552. Zur Gewinnung des Zinks im Grossen wird hauptsächlich der edle Galmei (549.), sowie Kieselzinkerz und auch wohl Blende angewendet.

Die Theorie der metallurgischen Behandlung des Galmeis ist sehr einfach. Man glüht denselben zuerst, wodurch er die Kohlensäure verliert und mürbe wird, pulvert ihn hierauf in vertikalen Mühlen, und vermischt das Pulver in thönernen Destillirgefässen mit Kohle. Diese Gefässe haben sehr verschiedene Formen; sie werden in Flammöfen zum Weissglühen erhitzt, wobei das Zinkoxyd durch die Kohlen reducirt wird und Kohlenoxyd und Zink, beide gasförmig, entweichen. Das metallische Zink verdichtet sich in den Vorlagen; man schmilzt es um und giesst es in dicke Platten aus.

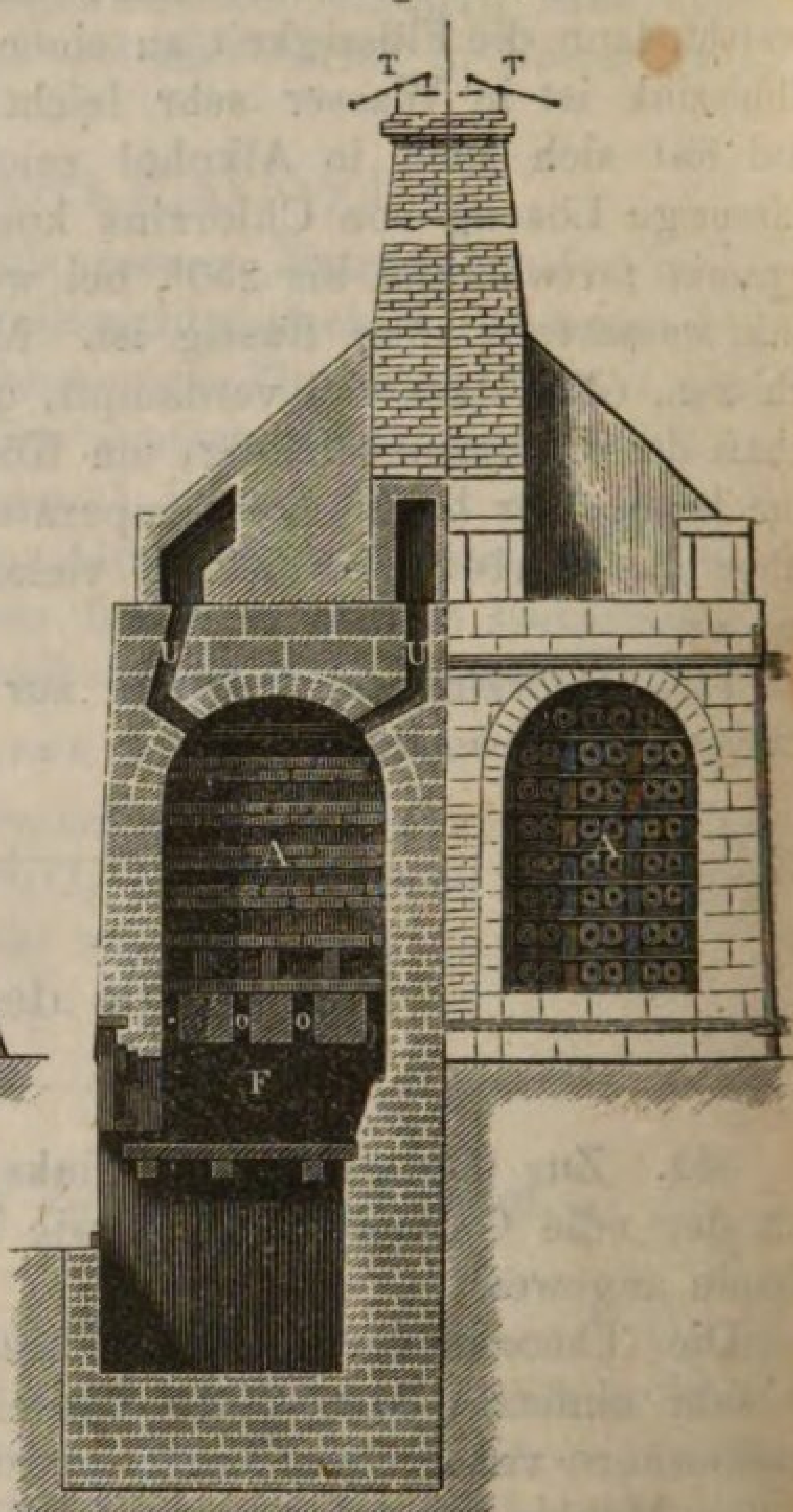
In Fig. 149 u. 150 a. f. S. ist ein belgischer Zinkofen dargestellt. Er besteht aus vier Abtheilungen, die einen gemeinschaftlichen Schornstein haben. Als Retorten dienen die schwachgeneigten Thonröhren, die am hinteren Ende geschlossen sind, während in das offene zweite Ende ein kegelförmiges, gusseisernes Rohr gesteckt wird, das als Vorlage dient. Eine engere konische Röhre von Eisenblech wird, sobald das Zink sich zu verflüchtigen an-

fängt, an diese Vorlage geschoben. Hat sich eine genügende Menge von Zink in den Vorlagen gesammelt, so nimmt man den

Fig. 149.



Fig. 150.



äusseren Vorstoss ab, und lässt das in der Vorlage gesammelte Zink ausfliessen.

Um das Zink aus der Blende darzustellen, muss diese möglichst vollständig geröstet werden; es geht hierbei ein grosser Theil des Schwefels als schwefelige Säure weg, aber ein Theil bleibt als Schwefelsäure mit dem rückständigen Zinkoxyd verbunden, so dass das geröstete Erz ein Gemenge von Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd ist. Dasselbe wird wie der Galmei in Destillirgefässen mit Kohle geglüht.

Die ausgedehntesten Lager von Zinkerzen kommen in der Nähe von Aachen, in Schlesien und in England vor.

Kadmium.

Aequivalent: Cd = 55,7.

553. Das Kadmium *) ist ein noch flüchtigeres Metall als das Zink; es destillirt schon in der Rothglühhitze über, so dass man die Destillation in schwer schmelzbaren Glasretorten vornehmen kann. Zur Darstellung von reinem Kadmium erhitzt man ein Gemenge von Kadmiumoxyd oder kohlensaurem Kadmiumoxyd mit Kohle in einer Retorte; das Kadmium verdampft und verdichtet sich in dem Hals der Retorte zu Tropfen, welche häufig krystallinisch erstarren. Es krystallisirt in Formen des regelmässigen Systems.

Das Kadmium ist weiss, etwas grauer als Zinn; es ist ziemlich bedeutend dehnbar, lässt sich zu dünnen Platten auswalzen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Sein specif. Gewicht beträgt 8,7, es schmilzt noch unter der Rothglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Kadmium nicht merklich, aber beim Erhitzen entzündet sich der Dampf desselben und verbrennt mit grossem Glanz. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

554. Das Kadmium kommt in der Natur als Schwefelkadmium und als kohlensaures Salz, in geringer Menge dem Galmei beigemengt, vor, namentlich enthält der schlesische Galmei stets etwas Kadmium. Bei der Gewinnung des Zinkes aus diesem Galmei wird gleichzeitig das Kadmium reducirt, und weil es flüchtiger als Zink ist, destillirt es zuerst über und verbrennt an der Luft mit den ersten freiwerdenden Antheilen von Zink. Es bilden sich hierbei mehr oder weniger braun gefärbte Flocken, ein Gemenge von Zinkoxyd und 5 bis 6 Proc. Kadmiumoxyd, woraus man das Kadmium darstellt.

Verbindung des Kadmiums mit Sauerstoff.

555. Das einzige Oxyd des Kadmiums, welches man kennt, stellt man durch Erhitzen von Kadmium an der Luft oder durch

*) Das Kadmium wurde 1818 von Hermann und Stromeier entdeckt.

Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Glühen des hierdurch erhaltenen salpetersauren Salzes dar. Das Kadmiumoxyd, CdO, ist ein braunes Pulver, welches die höchsten Temperaturen verträgt, ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. Es besitzt grosse Verwandtschaft zu den Säuren und bildet mit ihnen farblose Salze, wenn die Säure selbst keine eigenthümliche Farbe besitzt. Setzt man zu der Lösung eines Kadmiumoxydsalzes Kalilauge, so schlägt sich weisses Kadmiumoxydhydrat nieder.

Kadmiumoxydsalze.

556. Die Salze des Kadmiumoxyds sind farblos und krystallisiren meist leicht. Fixe Alkalien fällen aus den Lösungen derselben gallertartiges Kadmiumoxydhydrat, das in überschüssiger Kalilauge unlöslich ist. Ammoniak fällt sie ebenso, aber der Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak leicht auf. Kohlensaure Alkalien geben einen weissen Niederschlag von einfach-kohlensaurem Kadmiumoxyd, $CdO . CO_2$; derselbe löst sich in überschüssigem Alkali oder überschüssigem kohlensaurem Ammoniak nicht auf. Schwefelwasserstoff fällt aus den, mit ziemlich viel Säure versetzten, Lösungen der Kadmiumsalze einen schön gelben Niederschlag; Schwefelammonium bewirkt dieselbe Fällung, ohne dass sich dieselbe in überschüssigem Schwefelammonium wieder auflöst. Taucht man ein Zinkblech in eine Kadmiumoxydlösung, so scheidet sich das Kadmium in Gestalt krystallinischer Blättchen aus.

Das schwefelsaure Kadmiumoxyd enthält 4 Aeq. Krystallwasser. Es bildet farblose, monoklinometrische Krystalle.

Schwefelkadmium: CdS.

557. Das Schwefelkadmium kommt in der Natur als sehr seltenes Mineral (Greenockit genannt) vor. Künstlich stellt man diese Verbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Kadmiumsalzes dar. Der hierbei entstehende, schön gelb gefärbte Niederschlag wird als Malerfarbe angewendet. Das Schwefelkadmium kann auch auf trocknem Weg durch Erhitzen von Kadmium und Schwefel dargestellt werden. Es wird von verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen, löst sich aber

beim Erwärmen mit concentrirter Säure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf.

Zinn.

Aequivalent: Sn = 58,8.

558. Das käufliche Zinn ist niemals vollkommen rein, sondern es enthält immer kleine Mengen von Arsen und verschiedenen Metallen; das Bankazinn ist indessen fast ganz rein. Man stellt das reine Zinn aus dem käuflichen dar, indem man dieses mit Salpetersäure behandelt, wodurch das Zinn in ein weisses unlösliches Pulver von Zinnoxyd verwandelt wird. Die übrigen Metalle werden zugleich oxydirt, und zuerst durch Auswaschen mit Wasser, und endlich noch mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entfernt. Das Zinnoxyd wird durch Erhitzen in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel in metallisches Zinn verwandelt.

Das Zinn nähert sich hinsichtlich seines Aussehens und Glanzes dem Silber; es besitzt einen charakteristischen Geschmack und Geruch, besonders wenn man es einige Zeit zwischen den Fingern gehalten hat. Es ist sehr dehnbar, und man kann es durch Schlagen in äusserst dünnen Blättchen erhalten; bei 100° ist seine Dehnbarkeit noch grösser, aber es besitzt nur geringe Festigkeit; denn ein 2 Millimeter dicker Draht bricht schon bei einer Belastung von 24 Kilogramm. Beim Biegen eines Stückes Zinn hört man einen eigenthümlichen Ton, den man das Geschrei des Zinns nennt. Das Zinn zeigt nämlich im Innern ein krystallinisches Gefüge; indem nun die kleinen Kryställchen sich beim Biegen eines Stückes aneinander reiben, entsteht der eigenthümliche Ton. An der Stelle, an welcher die Reibung im Innern stattfindet, bemerkt man eine bedeutende Temperaturerhöhung, die nach wiederholtem Biegen derselben Stelle schon durch das Gefühl sich leicht wahrnehmen lässt.

Das Zinn schmilzt bei 228° und verdampft in der Weissglühhitze merklich, doch haben die Dämpfe nur geringe Spannkraft, was daraus erhellt, dass das Metall beim Erhitzen im Schmiedefeuer nur einen sehr geringen Gewichtsverlust erleidet. Das Zinn hat grosse Neigung zu krystallisiren, und alle geschmolzen gewesenen Stücke zeigen ein krystallinisches Gefüge, wenn man die

Oberfläche mit einer Säure benetzt, welche die äussere Haut wegnimmt. Die Oberfläche des Zinns erscheint alsdann, in Folge des an den verschiedenen Krystallblättern ungleich und nach verschiedener Richtung zurückgeworfenen Lichts, wie gewässert (moirirt). Schmilzt man in einem Gefäss einige Kilogramm Zinn, und lässt es in einem erhitzten Sandbad langsam erkalten, durchbricht nach einiger Zeit die erstarrte Oberfläche mit einer glühenden Kohle und giesst den im Innern noch flüssig gebliebenen Antheil aus, so findet man die Wand des Gefässes häufig mit ziemlich grossen, selten aber schön ausgebildeten quadratischen Prismen bekleidet.

Das specif. Gewicht des Zinns beträgt 7,29; es nimmt beim Hämmern nur unbedeutend zu.

Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Zinn an der Luft keine Veränderung, aber bei seinem Schmelzpunkte überzieht es sich rasch mit einer grauen Haut, einem Gemenge von Zinnoxydul und Zinnoxyd. In höherer Temperatur schreitet die Oxydation weit rascher vor, und in der Weissglühhitze verbrennt es mit weisser Flamme. Es zersetzt in der Rothglühhitze den Wasserdampf und verwandelt sich in Zinnoxyd.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Zinn unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; auch verdünnte Schwefelsäure greift es beim Kochen an und entwickelt Wasserstoffgas, aber das Metall oxydirt sich hierbei nur sehr langsam. Concentrirte Schwefelsäure greift es in der Wärme sehr lebhaft an und verwandelt es unter Entwickelung von schwefeliger Säure in schwefelsaures Zinnoxydul. Salpetersäure oxydirt das Zinn leicht zu Zinnoxyd, ohne es aufzulösen. Ist die Salpetersäure concentrirt, so findet die Umwandlung des Metalls in Zinnoxyd unter lebhafter Entwickelung von Stickoxydgas statt; bei einer sehr verdünnten Salpetersäure beobachtet man aber gar keine Gasentwickelung, weil Wasser und Salpetersäure gleichzeitig zersetzt werden, so dass neben salpetersaurem Zinnoxydul salpetersaures Ammoniak gebildet wird (115.). Salpetersäurehydrat ($HO . NO_5$) greift das Zinn gar nicht an, es behält darin seinen Metallglanz. Setzt man aber einige Tropfen Wasser zu, so findet eine äusserst heftige Einwirkung statt, und häufig wird durch die plötzliche und lebhafte Gasentwickelung ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefäss geschleudert.

Das Zinn löst sich in Königswasser leicht auf, und wenn dieses genug Chlorwasserstoffsäure enthält, entsteht nur Zweifach-Chlorzinn.

Das Wasser wird durch Zinn auch bei Gegenwart von Alkalihydraten zersetzt; erhitzt man Zinn mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, so löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Zinnoxyd-Kali (zinnsaurem Kali) auf.

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

559. Man kennt zwei eigenthümliche Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff:

1. Das Zinnoxydul, SnO;
2. das Zinnoxyd, SnO_2, auch Zinnsäure genannt.

Diese beiden Oxyde vereinigen sich unter einander zu verschiedenen dazwischen liegenden Oxydationsstufen.

Zinnoxydul: SnO.

560. Man stellt das Zinnoxydul durch Fällen einer Lösung von Einfach-Chlorzinn, $SnCl$, mit kohlensaurem Ammoniak dar; hierbei entweicht die Kohlensäure, und es entsteht ein weisser Niederschlag von Zinnoxydulhydrat. Das hierdurch erhaltene Zinnoxydulhydrat zieht begierig Sauerstoff an und verwandelt sich in Berührung mit Luft schnell in Zinnoxyd. Ein dichteres, und daher weniger leicht veränderliches Zinnoxydul erhält man durch Fällen von Einfach-Chlorzinn mit Kalilauge, wobei das zu Anfang abgeschiedene Zinnoxydulhydrat sich mit dem überschüssig zugesetzten Kali zu einem wahren Salz vereinigt, worin ersteres die Rolle einer Säure spielt. Beim Kochen mit der Flüssigkeit wird diese Verbindung aber zerstört, und Zinnoxydul scheidet sich wasserfrei, in kleinen, schwarzen Krystallen aus, die gewaschen und an der Luft getrocknet werden können, ohne sich dabei zu verändern.

Das Zinnoxydul fängt beim Erhitzen an der Luft Feuer und verglimmt, ähnlich wie Zunder, zu Zinnoxyd.

Zinnoxyd (Zinnsäure): SnO_2.

561. Das Zinnoxyd bildet zwei, durch ihre chemischen Eigenschaften vollständig von einander unterschiedene, isomere Modificationen. Die eine Modification nennt man gewöhnlich b-Zinnoxyd oder Metazinnsäure; man erhält sie durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure in Gestalt eines weissen Pulvers. Die

zweite Modification, das a-Zinnoxyd oder die Zinnsäure, wird aus dem Zweifach-Chlorzinn durch Zersetzung desselben mit Wasser oder Kalilauge, oder auch aus den löslichen zinnsauren Salzen durch Zusatz von Säuren gefällt

Das b-Zinnoxyd kommt in der Natur, und zwar in älteren Gebirgsformationen, in schönen, sehr glänzenden, gewöhnlich dunkelbraun gefärbten, quadratischen Krystallen vor. Die Mineralogen nennen es Zinnstein. Derselbe Körper entsteht bei der Oxydation des Zinns mit Salpetersäure; das unlösliche weisse Pulver enthält Wasser gebunden, verliert es aber beim Glühen. Die Formel dieses wasserhaltigen b-Zinnoxyds ist $SnO_2 + 2HO$, wenn es an der Luft getrocknet wurde; bei 100° verliert es die Hälfte seines Wassergehalts und verwandelt sich in $SnO_2 + HO$.

Das b-Zinnoxyd ist in Salpetersäure vollkommen unlöslich; in Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf, wenn es damit zuerst gekocht und hierauf mit Wasser versetzt wird; diese Lösung lässt auf Zusatz von Schwefelsäure alles b-Zinnoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure fallen. Der Niederschlag erleidet aber durch Auswaschen mit Wasser eine Zersetzung, und durch Behandlung mit kochendem Wasser kann man ihm alle Schwefelsäure entziehen.

Das b-Zinnoxyd oder die Metazinnsäure bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze. Löst man Metazinnsäure in Kalilauge und bringt in die Lösung festes Kalihydrat, so scheidet sich das in concentrirter Kalilauge unlösliche metazinnsaure Kali, $KO \,.\, 5SnO_2 + 4KO$, aus.

Das a-Zinnoxyd oder die Zinnsäure wird erhalten, wenn man das Zweifach-Chlorzinn mit Wasser vermischt und die Lösung kocht. Es scheidet sich hierbei alles in Lösung enthaltene Zinn als voluminöser, weisser Niederschlag aus. Dieses a-Zinnoxyd löst sich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure vollständig auf, aber beim Kochen wird das a-Zinnoxydhydrat wieder gefällt, und zwar um so vollständiger, je weniger überschüssige Säure zugesetzt wurde. Das im leeren Raume getrocknete a-Zinnoxyd hat die Formel $SnO_2 \,.\, HO$. Beim gelinden Erwärmen verwandelt es sich in b-Zinnoxyd, ohne dabei Wasser zu verlieren.

Durch Auflösen von a-Zinnoxyd in Kalilauge und Verdampfen der Lösung im Vacuum erhält man das zinnsaure Kali in farblosen, schiefrhombischen Säulen von der Formel $KO \,.\, SnO_2 + 3HO$.

Zinnoxydulsalze.

562. Man kennt nur wenige von den Verbindungen des Zinnoxyduls mit Säuren. Schwefelsaures Zinnoxydul erhält man durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Zinnoxydulhydrat, wobei es sich löst, und beim Erkalten scheiden sich kleine krystallinische Blättchen von schwefelsaurem Zinnoxydul ($SnO . SO_3$) ab. Dieses Salz löst sich leicht und ohne Zersetzung in kaltem Wasser auf, aber beim Kochen der Lösung wird es unter Fällung eines basisch schwefelsauren Salzes zersetzt. Das schwefelsaure Zinnoxydul bildet mit den schwefelsauren Alkalien lösliche und beständige Verbindungen, welche sich in Krystallen darstellen lassen.

Salze der Zinnoxyde.

563. Das a-Zinnoxyd sowohl, als auch das b-Zinnoxyd vereinigen sich mit Säuren, und beide bilden wahre Salze, in welchen das Zinnoxyd die Rolle einer Basis spielt. Diese Salze krystallisiren zum Theil, sind aber zu wenig bekannt, als dass wir uns länger dabei aufzuhalten brauchten.

Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

564. Das Zinn verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen; die eine Verbindung, das Einfach-Schwefelzinn, SnS, entspricht dem Zinnoxydul; das Zweifach-Schwefelzinn, SnS_2, entspricht dem Zinnoxyd.

Man stellt das Einfach-Schwefelzinn durch Erhitzen eines Gemenges von Zinnfeile und Schwefelblumen in einem Thontiegel dar. Das bei dem ersten Erhitzen erhaltene Product muss gepulvert, und hierauf nochmals mit einer neuen Menge von Schwefel erhitzt werden. Man erhält hierdurch eine dunkelgraue, in grossen, sehr glänzenden Blättern krystallisirte Masse. Die-

selbe Schwefelungsstufe schlägt sich, aber in Verbindung mit Wasser, beim Einleiten eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Einfach-Chlorzinn, in Gestalt dunkelbrauner, fast schwarzer Flocken nieder. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Einfach-Schwefelzinn unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, aber die Gegenwart von wenig Chlorwasserstoffsäure verhindert in einer verdünnten Lösung der Zinnoxydulsalze nicht die vollständige Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff.

Das Zweifach-Chlorzinn, $SnCl_2$, giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von wasserhaltigem Zweifach-Schwefelzinn, SnS_2; lässt man durch eine dunkelroth glühende Röhre gleichzeitig Schwefelwasserstoffgas und den Dampf von Zweifach-Chlorzinn streichen, so scheidet sich wasserfreies Zweifach-Schwefelzinn in glänzenden, goldgelben Krystallblättern ab. Man stellt diese Verbindung in Fabriken auf trocknem Wege dar, und verwendet sie, unter dem Namen Musivgold, zum Bronciren von Holz. Gewöhnlich bereitet man dasselbe auf folgende Weise: Man stellt aus 12 Thln. Zinn und 6 Thln. Quecksilber ein Amalgam dar, pulvert dasselbe in einem Mörser und vermischt es mit 7 Thln. Schwefelblumen und 6 Thln. Salmiak. Das Gemisch erhitzt man in einem langhalsigen Kolben, den man in ein Sandbad stellt, sehr langsam bis zum Dunkelrothglühen. In dem Halse des Kolbens verdichtet sich hierbei Schwefel, Salmiak, Schwefelquecksilber und Einfach-Chlorzinn, und das Musivgold bleibt auf dem Boden des Kolbens in Gestalt einer goldähnlichen, aus einer Menge kleiner, krystallinischer Blättchen zusammengesetzten, sehr lockeren Masse zurück. Die Theorie dieses Processes ist ziemlich verwickelt: Das feinzertheilte Zinn vereinigt sich beim Erhitzen mit Schwefel schon bei wenig erhöhter Temperatur zu Zweifach-Schwefelzinn; aber diese Verbindung ist amorph und bildet nicht die goldglänzenden Blättchen, welche allein die Anwendung desselben in den Gewerben bedingen. Bei sehr starkem Erhitzen verliert das Zweifach-Schwefelzinn die Hälfte seines Schwefelgehalts, und verwandelt sich in Einfach-Schwefelzinn, wobei wenig Musivgold sublimirt. Der dem Gemenge zugesetzte Salmiak verhindert aber eine zu starke Erhitzung, weil er bei seiner Verflüchtigung unterhalb der Rothglühhitze viel latente Wärme aufnimmt; ausserdem erleichtert er die Sublimation, und somit die Krystallisation des Musivgoldes; das gleichzeitig entstehende Schwefelquecksilber wirkt in ähnlicher Weise wie der Salmiak.

Das Zweifach-Schwefelzinn ist eine Sulfosäure, welche mit den Schwefelalkalimetallen lösliche Sulfosalze bildet, die zum Theil in krystallisirter Form erhalten werden können.

Verbindungen des Zinns mit Chlor.

565. Das Zinn bildet mit Chlor zwei Verbindungen; das Einfach-Chlorzinn, $SnCl$, entspricht dem Zinnoxydul, und das Zweifach-Chlorzinn, $SnCl_2$, dem Zinnoxyd.

Das Einfach-Chlorzinn (Zinnchlorür) stellt man durch Auflösen von Zinn in concentrirter kochender Chlorwasserstoffsäure dar; das Zinn löst sich hierbei unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, und beim Verdampfen scheidet die Flüssigkeit Krystalle von der Formel: $SnCl + 2HO$, aus. Dieselben werden im Grossen in Fabriken bereitet, und unter dem Namen Zinnsalz in den Färbereien verbraucht.

Das Einfach-Chlorzinn löst sich in luftfreiem Wasser ohne Veränderung, aber beim Stehen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf, und es schlägt sich ein weisses Pulver nieder. Das Einfach-Chlorzinn entzieht vielen Oxyden, wenn beide in Lösung zusammenkommen, einen Theil oder sämmtlichen Sauerstoff. Durch Einfach-Chlorzinn werden Quecksilber und Silber aus den Lösungen ihrer Salze in metallischem Zustande gefällt, Eisenoxyd und Kupferoxyd in ihren Lösungen in Oxydul verwandelt.

Das Zweifach-Chlorzinn, oder Zinnchlorid, $SnCl_2$, erhält man bei der Behandlung von Zinn mit überschüssigem Chlor. Diese beiden Stoffe besitzen so grosse Verwandtschaft zu einander, dass Zinnfeile, wenn man sie in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche wirft, unter Feuerentwickelung Zweifach-Chlorzinn bildet. Um diese Verbindung in etwas grösserer Menge darzustellen, bringt man Zinn in eine tubulirte Glasretorte, welche mit einer gut abgekühlten Vorlage in Verbindung steht, und leitet durch den Tubulus einen Strom von trocknem Chlorgas ein. Das Zinn verbindet sich unmittelbar mit dem Chlor, und bei gelindem Erhitzen destillirt eine Flüssigkeit über, welche sich in der Vorlage verdichtet; sie ist gewöhnlich durch aufgelöstes Chlor gelb gefärbt, man reinigt sie durch Schütteln mit Zinnfeile oder Einfach-Chlorzinn und abermalige Destillation.

Man erhält dieselbe Verbindung auch beim Erhitzen einer Mischung von 1 Thl. Zinnfeile mit 5 Thln. Einfach-Chlorquecksilber (Sublimat).

Das Zweifach-Chlorzinn ist eine farblose Flüssigkeit von 2,28 specif. Gewicht; es siedet bei 120° und die Dichtigkeit seines Dampfes ist 9,2. Es verbreitet an der Luft dicke, weisse Nebel, welche daher rühren, dass das Zweifach-Chlorzinn schon bei gewöhnlicher Temperatur in ansehnlicher Menge verdampft, die Dämpfe aber sich mit dem in der Luft enthaltenen Wasserdampf zu einem viel weniger flüchtigen Hydrat vereinigen, welches sich daher niederschlägt. Giesst man zu dem wasserfreien Zweifach-Chlorzinn einige Tropfen Wasser, so wird durch Vereinigung beider viel Wärme frei, und es scheidet sich ein Hydrat, $SnCl_2 + 5HO$, in schönen Krystallen ab.

Dasselbe wasserhaltige Zweifach-Chlorzinn stellt man durch Auflösen von Zinn in einer Mischung von Salpetersäure und viel Chlorwasserstoffsäure, oder durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Einfach-Chlorzinn dar. Das wasserhaltige Zweifach-Chlorzinn löst sich in Wasser vollständig zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, welche beim Kochen sämmtliches Zinnoxyd, als a-Zinnoxyd (561.), abscheidet. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird diese Abscheidung von Zinnoxyd verhindert.

Das wasserhaltige Zweifach-Chlorzinn zersetzt sich in der Wärme grösstentheils; indem Chlorwasserstoffsäure entweicht, hinterbleibt b-Zinnoxyd. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure verliert es das Wasser und es destillirt wasserfreies Zweifach-Chlorzinn über. Das wasserfreie Zweifach-Chlorzinn wurde von den alten Chemikern *Spiritus fumans Libavii* genannt.

Das Zweifach-Chlorzinn vereinigt sich mit den verschiedenartigsten Stoffen, wie z. B. mit Ammoniak, Stickstoffoxyd, Phosphorwasserstoff, Cyanwasserstoff und wasserfreier Schwefelsäure. Mit den Chloralkalimetallen bildet es Doppelsalze, welche leicht krystallisiren. Beim Vermischen von Zweifach-Chlorzinn mit einer concentrirten Salmiaklösung scheidet sich das Ammonium-Zinnchlorid $NH_4Cl + SnCl_2$ wasserfrei in farblosen Octaëdern ab. Man wendet es unter dem Namen Pinksalz in den Kattundruckereien an.

Kennzeichen der löslichen Zinnverbindungen.

566. Das Zinn bildet zwei Reihen von löslichen Verbindungen; die einen enthalten Zinnoxydul, SnO, oder entsprechen demselben, wie das Einfach-Chlorzinn, SnCl; die anderen enthalten Zinnoxyd, SnO_2, oder entsprechende Verbindungen. Da diese zwei Reihen verschiedene Reactionen zeigen, so müssen wir sie getrennt beschreiben.

Kennzeichen der Zinnoxydulsalze.

567. Die Zinnoxydulsalze sind farblos, wenn die Säure selbst nicht gefärbt ist; sie röthen stark die Lackmustinctur. Sie ziehen bei längerem Stehen an der Luft Sauerstoff an, wobei ein Theil des Zinnoxyduls in Zinnoxyd übergeht, und lösen sich hierauf nicht mehr vollständig in Wasser, aber auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure geben sie wieder klare Lösungen.

Kaustische Alkalien fällen die Lösung der Zinnoxydulsalze weiss; der Niederschlag löst sich in überschüssigem Kali auf, aber beim Kochen der Lösung scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul als schwarzes Pulver ab. Ammoniak giebt auch einen weissen, in überschüssigem Ammoniak aber nicht löslichen Niederschlag.

Die kohlensauren Alkalien geben, unter Entwickelung von Kohlensäure, weisse Niederschläge, welche in überschüssigem kohlensaurem Alkali unlöslich sind und beim Kochen der Flüssigkeit schwarz werden.

Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen der Zinnoxydulsalze dunkelbraun; Schwefelammonium giebt einen braunen Niederschlag, der in viel Schwefelammonium, namentlich wenn es durch überschüssigen Schwefel gelb gefärbt ist, sich auflöst.

Ferrocyankalium giebt einen weissen Niederschlag.

Quecksilbersalze werden durch Zinnoxydullösungen zu metallischem Quecksilber reducirt; das Quecksilber scheidet sich in feinzertheiltem Zustande als graues Pulver aus, vereinigt sich aber beim Reiben oder Kochen mit Säuren zu glänzenden Metallkugeln.

Chlorgold bewirkt in sehr verdünnten Lösungen von Zinnoxydulsalzen einen purpurfarbigen Niederschlag; in concentrirten Lösungen fällt der Niederschlag braun aus.

Ein Eisen- oder Zinkblech fällt das Zinn in grauen, krystallinischen Blättchen aus, welche unter dem Polirstahl die gewöhnliche Farbe und den Glanz des Zinns annehmen.

Kennzeichen der Zinnoxydlösungen.

568. Die folgenden Reactionen kommen den Lösungen des Zweifach-Chlorzinns zu, der einzigen, dem Zinnoxyd entsprechenden Verbindung, deren Verhalten genau bekannt ist.

Die Lösungen des Zweifach-Chlorzinns reagiren immer stark sauer; sie zersetzen sich, wenn man nicht überschüssige Chlorwasserstoffsäure zusetzt, beim Kochen und scheiden a-Zinnoxydhydrat ab.

Kali und Natron geben einen, in überschüssigem Alkali löslichen Niederschlag; beim Kochen scheidet die Lösung kein schwarzes Pulver ab, wie die Zinnoxydullösungen; Ammoniak fällt die Lösung gleichfalls, und der Niederschlag ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich; leichter löst sich derselbe aber, wenn man die Flüssigkeit abgiesst und den Niederschlag mit wässerigem Ammoniak übergiesst.

Kohlensaures Kali giebt unter Aufbrausen einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssigem kohlensaurem Kali vollständig löst; in kohlensaurem Natron löst sich der Niederschlag nicht vollkommen auf.

Ferrocyankalium giebt einen weissen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff bewirkt einen schmutzig gelben Niederschlag, der aber erst nach einiger Zeit zum Vorschein kommt; derselbe Niederschlag entsteht auf Zusatz von Schwefelammonium, löst sich aber in überschüssigem Schwefelammonium auf.

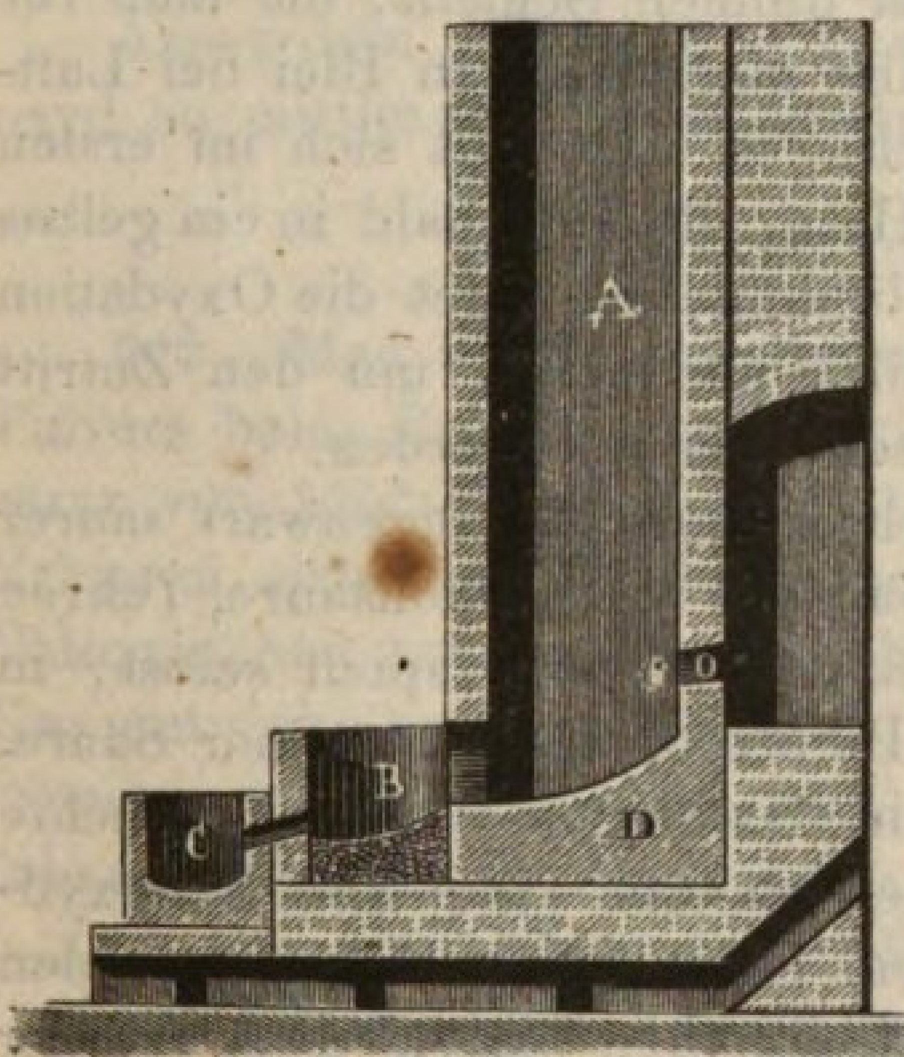
Chlorgold bewirkt in den Lösungen des Zinnoxyds keinen Niederschlag; auch die Lösung der Quecksilberoxydsalze wird von Zweifach-Chlorzinn nicht gefällt. Durch diese Reactionen sind die Lösungen des Zweifach-Chlorzinns leicht von denen des Einfach-Chlorzinns zu unterscheiden. Eisen und Zink scheiden metallisches Zinn aus.

Metallurgie des Zinns.

569. Das einzige Zinnerz, aus welchem man das Zinn gewinnt, ist der Zinnstein (561.), welcher sich in Granit und granitischen Gesteinen in Gängen, oder auch in dem von der Zerstörung dieser Gebirge abstammenden Schuttland findet. Die

Hauptlager kommen in Sachsen, Böhmen, England und Ostindien vor. Der zinnhaltige Sand wird zuerst auf mechanischem Wege gereinigt, indem man durch Waschen mit Wasser die leichteren Gesteine zu entfernen sucht. Das Erz wird hierauf in einem kleinen Schachtofen, der mit einem Gebläse gespeist wird, mit Kohlen in abwechselnden Schichten eingetragen. Man giebt dem Ofen gewöhnlich die in Fig. 151 dargestellte Form. Der Schacht *A* ist mit einem Vortiegel *B* versehen, von dessen tiefster Stelle ein Canal in den Kessel *C* (Stickheerd) führt. An der Seite des Schachtes befindet sich die Formöffnung *o* zum Einbringen des Gebläses.

Fig. 151.



Das Zinnoxyd wird durch die Kohle reducirt, und das metallische Zinn, sowie die Schlacke, sammeln sich im Vortiegel an; man nimmt die leicht erstarrende Schlacke oben ab, lässt das flüssige Zinn in den Stickheerd fliessen und giesst es daraus zu Blöcken aus.

Blei.

Aequivalent: Pb = 103,6.

570. Das Blei kommt im Handel häufig sehr rein vor, und besitzt alsdann eine grosse Dehnbarkeit und Weichheit. Chemisch reines Blei stellt man durch Glühen von reinem Bleioxyd (wie man es beim Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd erhält) in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel dar. Das Blei ist bläulich grau, und auf frischem Schnitt lebhaft metallglänzend. Sein specif. Gewicht beträgt 11,445.

Das Blei ist sehr weich, so dass man es leicht mit dem Messer schneiden kann, und es macht auf Papier einen grauen Strich. In der Kälte ist es sehr dehnbar, lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu feinen Fäden ausziehen. Diese Fäden sind

ausserordentlich biegsam, und man kann mit ihnen, wie mit Zwirn, Knoten schürzen, aber sie besitzen nur geringe Festigkeit: ein 2 Millimeter dicker Bleidraht bricht schon bei 9 Kilogramm Belastung.

Das Blei schmilzt bei etwa 325°, und verdampft in der Weissglühhitze merklich, doch nicht so bedeutend, dass es sich destilliren liesse.

Das Blei wird an der Luft sehr bald trübe, aber es überzieht sich hierbei nur mit einer äusserst dünnen Schicht, die man für ein Suboxyd, Pb_2O, hält. Schmilzt man dagegen Blei bei Luftzutritt, so oxydirt es sich rasch, es überzieht sich im ersten Augenblick mit einer irisirenden Haut, die sich bald in ein gelbes Pulver verwandelt. In der Rothglühhitze schreitet die Oxydation rasch weiter; das Bleioxyd schmilzt und muss, um den Zutritt der Luft nicht abzuhalten, abfliessen gelassen werden.

Das Blei oxydirt sich an feuchter Luft bei Gegenwart saurer Dämpfe; selbst die schwächsten Säuren, wie Kohlensäure, führen diese Oxydation herbei. Das destillirte Wasser spielt selbst, in Folge seiner Verwandtschaft zum Bleioxyd, die Rolle einer Säure, und eine in Berührung mit Luft in destillirtes Wasser getauchte Bleiplatte überzieht sich mit einer weissen Haut von Bleioxydhydrat oder basisch kohlensaurem Bleioxyd, welches zuweilen unter der Loupe sichtbare Krystallblättchen bildet. Das Wasser enthält hierbei so viel Bleioxyd gelöst, dass es von Schwefelwasserstoff geschwärzt wird. Die Gegenwart geringer Mengen von Salzen in dem Wasser, namentlich von schwefelsaurem Kalk, verhindert diese Oxydation; aus diesem Grunde ist das durch Bleiröhren geleitete Quellwasser gewöhnlich nicht bleihaltig.

Das Blei wird von concentrirter und kochender Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwierig gelöst, und verdünnte Schwefelsäure greift es nur bei Zutritt der Luft an. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es, in der Wärme, unter Entwickelung von schwefeliger Säure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Das beste Lösungsmittel des Bleis ist die Salpetersäure, welche es schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entbindung rother Dämpfe, in lösliches salpetersaures Bleioxyd überführt.

Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff.

571. Es giebt drei bestimmte Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff:

1. Das Bleisuboxyd, Pb_2O;
2. Das Bleioxyd, PbO;
3. Das Bleihyperoxyd, PbO_2.

Ausserdem vereinigt sich das Bleioxyd mit dem Bleihyperoxyd zu mittleren Oxydationsstufen.

Bleisuboxyd: Pb_2O.

572. Man erhält das Bleisuboxyd in Gestalt eines schwarzen Pulvers beim Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd auf eine Temperatur von 300°; man nimmt das Erwärmen, um ein zu starkes Erhitzen einzelner Theile zu vermeiden, in einem Oelbad oder Chlorzinkbad vor, und unterhält die Wärme, so lange sich noch Gas entwickelt. Es entweicht hierbei ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und die Zersetzung wird daher durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2(PbO \cdot C_2O_3) = Pb_2O + 3CO_2 + CO.$$

Das Bleisuboxyd zerfällt bei der Behandlung mit stärkeren Säuren, selbst in verdünntem Zustande, in Bleioxyd, PbO, welches sich auflöst, und metallisches Blei, Pb, das zurückbleibt. In einer 400° übersteigenden Temperatur tritt dieselbe Zersetzung sogleich ein; aus der geglühten Masse kann man mit Quecksilber Blei, und mit Zuckerlösung Bleioxyd ausziehen.

Das Bleisuboxyd entzündet sich beim Erhitzen an der Luft, und verglimmt wie Zunder zu Bleioxyd, PbO.

Bleioxyd: PbO.

573. Man stellt das reine Bleioxyd durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Bleioxyd dar. Es hinterbleibt hierbei als gelbes Pulver, welches in der Rothglühhitze schmilzt, und beim Erkalten zu einer aus Krystallblättern zusammengesetzten Masse erstarrt. Im Handel kommt, unter dem Namen Bleiglätte ein geschmolzen gewesenes Bleioxyd vor, welches bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei erhalten wird. Beim Schmelzen greift das Bleioxyd thönerne Gefässe sehr stark an; es verbindet sich mit der Kieselsäure und der Tiegel ist nach kurzer Zeit durchlöchert.

Bleioxydhydrat ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der auf Zusatz von viel Ammoniak zu der Lösung von essigsaurem Bleioxyd sich abscheidet. Man stellt es indessen besser durch Fällen einer lauwarmen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Natronlauge und wiederholtes Auskochen des Niederschlags mit Wasser dar. Ein Ueberschuss von Kali oder Natron löst den anfangs entstandenen Niederschlag, besonders in der Wärme, wieder auf; beim Abdampfen der Flüssigkeit scheidet sich das gelöste Bleioxyd wasserfrei, in gelbbraunen, der Bleiglätte ähnlichen Blättchen ab.

Das Bleioxyd verhält sich gegen starke Basen wie eine Säure, und in den Lösungen des Bleioxyds in den Alkalien kann man salzartige Verbindungen von Bleioxyd mit dem Alkali annehmen. Die Verbindung des Bleioxyds mit Kalk lässt sich in Krystallen darstellen. Man wendet zuweilen die Lösung von Bleioxyd in Kalk zum Schwarzfärben der Haare an, wobei der in dem Haar enthaltene Schwefel sich mit dem Blei zu schwarzem Schwefelblei verbindet. Dieselbe Lösung wird zur Dartellung von künstlichem Schildkrot benutzt.

Bleihyperoxyd (Bleisäure): PbO_2.

574. Das Bleihyperoxyd wird aus der käuflichen Mennige durch Behandlung derselben mit kochender verdünnter Salpetersäure dargestellt; die Säure löst hierbei Bleioxyd auf und hinterlässt das Bleihyperoxyd als ein braunes Pulver. Man muss mehrmals frische Salpetersäure aufgiessen und so lange kochen, bis die Säure kein Bleioxyd mehr löst; der Rückstand wird ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Man stellt das Bleihyperoxyd auch leicht durch Behandeln von Bleioxydhydrat oder feuchtem kohlensaurem Bleioxyd mit Chlor dar. Zu diesem Zweck fällt man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron und leitet in die Flüssigkeit Chlor ein, wobei sich der anfangs weisse Niederschlag in braunes Bleihyperoxyd verwandelt.

In der Wärme zersetzt sich das Bleihyperoxyd leicht; indem es die Hälfte seines Sauerstoffs verliert, bleibt Bleioxyd zurück. Es vereinigt sich nicht mit Säuren; aber an diejenigen Säuren, welche fähig sind, sich höher zu oxydiren, tritt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab und liefert dann mit der neu gebildeten Säure ein Bleioxydsalz. Es absorbirt schwefelige Säure lebhaft, und unter Erwärmung entsteht schwefelsaures Bleioxyd. Man

wendet diese Eigenschaft des Bleihyperoxyds häufig zur Entfernung der schwefeligen Säure aus Gasgemengen an.

Das Bleihyperoxyd verbindet sich nicht mit Säuren, dagegen leicht mit den Basen und bildet verschiedene krystallisirbare Salze. Man hat es daher auch Bleisäure genannt.

Bleioxyd-Bleihyperoxyd: Mennige.

575. Wenn man fein gepulvertes Bleioxyd bei Luftzutritt längere Zeit einer mässigen Hitze aussetzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein schön orangerothes Pulver, welches unter dem Namen Mennige im Handel vorkommt. Die käufliche Mennige besitzt nicht immer die nämliche Zusammensetzung; wenn man aber das Bleioxyd so lange in der Wärme verweilen lässt, bis es nicht mehr an Gewicht zunimmt, so erhält man einen Körper, dessen Formel $Pb_3O_4 = 2PbO . PbO_2$ ist. Die Mennige ist nicht etwa eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Bleis, sondern ihr ganzes Verhalten zeigt, dass man sie als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd anzusehen hat. Bei der Behandlung der Mennige mit Säuren, wie Salpetersäure oder Essigsäure, löst sich das Bleioxyd auf und das Bleihyperoxyd bleibt zurück.

Bei der Fabrikation des Krystallglases wird eine bedeutende Menge von Mennige verbraucht. Die Mennige wird hierzu in Fabriken durch Erhitzen von Bleioxyd (Massicot) in Flammöfen dargestellt, deren Temperatur 400° nicht übersteigen darf.

Setzt man zu einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge unterchlorigsaures Natron, so scheidet sich ein gelbrother Niederschlag von Bleisesquioxydhydrat, $Pb_2O_3 + HO$, aus. Man kann denselben als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd und Wasser ansehen: $Pb_2O_3 + HO = PbO + PbO_2 + HO$, in welche Bestandtheile er beim Zusammenkommen mit Säuren zerfällt.

Bleioxydsalze.

576. Von den Sauerstoffverbindungen des Bleis verbindet sich nur das Bleioxyd, PbO, mit Säuren, und dieses ist eine starke Basis, welche dem Kalk und Baryt nur wenig nachsteht. Das Bleioxyd zeichnet sich vor den anderen Metalloxyden durch

die grosse Neigung aus, basische Salze zu bilden. Die meisten dieser basischen Salze sind unlöslich, einige aber lösen sich auf und bläuen alsdann die geröthete Lackmustinctur. Die Bleisalze sind giftig und bewirken, in geringer Menge in den Körper gebracht, Schmerzen in den Eingeweiden und Kolik. Die Arbeiter in den Bleifabriken, namentlich in denen man Bleiweiss darstellt, sind der sogenannten Bleikolik besonders ausgesetzt. Das wirksamste Schutzmittel gegen diese Bleivergiftungen ist Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron, welches man in sehr geringer Menge den Getränken zusetzt, und wodurch das Bleioxyd in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd sich verwandelt.

Schwefelsaures Bleioxyd: $PbO . SO_3$.

577. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in Wasser fast unlöslich und lässt sich daher leicht durch Vermischen der Lösungen eines Bleioxydsalzes und eines schwefelsauren Alkalis darstellen. In den Färbereien, in welchen man zur Darstellung von essigsaurer Alaunerde Alaunlösung durch essigsaures Bleioxyd zersetzt, erhält man dieses Salz in grosser Menge. Noch schwerer als in Wasser, löst sich das schwefelsaure Bleioxyd in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, aber in concentrirter Schwefelsäure ist es nicht unbedeutend löslich. Versetzt man daher die gewöhnliche englische Schwefelsäure, welche in Bleigefässen zum Theil eingedampft wurde, mit Wasser, so scheidet sich fast sämmtliches darin gelöst enthaltene schwefelsaure Bleioxyd als weisses Pulver aus. Kocht man schwefelsaures Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so krystallisirt beim Erkalten etwas Chlorblei aus, und die Flüssigkeit hält freie Schwefelsäure gelöst. Es ergiebt sich hieraus, dass das Chlorblei in Chlorwasserstoffsäure schwieriger als das schwefelsaure Bleioxyd löslich ist. Auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure zu bleihaltiger concentrirter Schwefelsäure scheidet sich weisses Chlorblei ab.

Das schwefelsaure Bleioxyd wird durch Hitze allein nicht zersetzt, eine Eigenschaft, die es vor allen anderen schwefelsauren Salzen der schweren Metalle auszeichnet. Es schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Erhitzen mit Kohle wird es dagegen leicht zersetzt und liefert dabei, je nach der Temperatur und der Menge der Kohle, verschiedene Producte. Erhitzt man es rasch mit überschüssiger Kohle, so verwandelt es sich in Schwefelblei, PbS, und aller Sauerstoff geht in Verbindung mit Kohlenstoff fort; beim langsamen Erhitzen geht aber auch ein Theil des Schwefels als schwefelige

Säure fort, und der Rückstand ist Halb-Schwefelblei, Pb_2S. Setzt man genau so viel Kohle zu, als zur Verwandlung der Schwefelsäure in schwefelige Säure und Kohlensäure erforderlich ist, so hinterbleibt Bleioxyd.

Bei Erhitzen von 1 Aeq. schwefelsaurem Bleioxyd mit 1 Aeq. Schwefelblei entweicht schwefelige Säure, und es bleiben 2 Aeq. metallisches Blei zurück:

$$PbO . SO_3 + PbS = 2SO_2 + 2Pb.$$

Durch Erhitzen von 2 Aeq. schwefelsaurem Bleioxyd mit 1 Aeq. Schwefelblei erhält man Bleioxyd und metallisches Blei, aller Schwefel entweicht als schwefelige Säure:

$$2(PbO . SO_3) + PbS = 3SO_2 + 2PbO + Pb.$$

Dieses Verhalten ist für die metallurgische Gewinnung des Bleis von Wichtigkeit.

Das schwefelsaure Bleioxyd kann auch auf nassem Wege zu Blei reducirt werden. Bringt man es mit wenig Wasser gemengt zwischen zwei Zinkplatten in eine Kochsalzlösung, so nimmt das Zink das Chlor auf, und man erhält einen Schwamm von metallischem Blei, der durch Pressen in compacte Bleiplatten sich verwandeln lässt.

Salpetersaures Bleioxyd: $PbO . NO_5$.

578. Man löst Bleioxyd in Salpetersäure auf, und gebraucht dabei die Vorsicht, einen Ueberschuss von Säure anzuwenden; aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten reguläre Octaëder von wasserfreiem salpetersaurem Bleioxyd aus, die bald durchsichtig, bald undurchsichtig sind. Kaltes Wasser löst nur $1/7$ seines Gewichtes von diesem Salz auf, warmes Wasser nimmt aber weit mehr davon auf. In der Hitze zerfällt das salpetersaure Bleioxyd in Sauerstoff, Untersalpetersäure und rückbleibendes Bleioxyd. Wir haben (138.) angegeben, dass man diese Zersetzung zur Darstellung der Untersalpetersäure anwendet.

Kieselsaures Bleioxyd.

579. Kieselsäure und Bleioxyd lassen sich fast in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, und beim Erkalten bleibt eine glasartige Masse, die gelblich gefärbt erscheint, wenn die Menge des Bleioxyds ansehnlich ist. Das kieselsaure Bleioxyd ist ein wesentlicher Bestandtheil des Krystallglases, des Flintglases, des Strass, sowie der Flüsse zur Porcellan- und Glasmalerei. Diese Bleigläser, Doppelverbindungen von kieselsaurem

Kali und kieselsaurem Bleioxyd, sind durch stärkeres Brechungsvermögen für Licht, grössere Weichheit und Schmelzbarkeit, vor den anderen Gläsern ausgezeichnet.

Chromsaures Bleioxyd.

580. Das einfach-chromsaure Bleioxyd, $PbO \, . \, CrO_3$, erhält man durch Vermischen der Lösungen von einfach- oder zweifach-chromsaurem Kali und essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd, in Gestalt eines schön gelben Pulvers, welches in der Oelmalerei unter dem Namen Chromgelb, und auch in der Kattundruckerei angewendet wird. Das einfach-chromsaure Bleioxyd kommt auch in der Natur in schönen, rothen, monoklinometrischen Krystallen vor, die ein gelbes Pulver geben. Die Mineralogen nennen es Rothbleierz. Beim Erhitzen schmilzt das chromsaure Bleioxyd und giebt in noch höherer Temperatur einen Theil seines Sauerstoffs ab.

Kohlensaures Bleioxyd.

581. Das kohlensaure Bleioxyd kommt in der Natur in schönen, stark lichtbrechenden Krystallen vor, die mit kohlensaurem Baryt, Strontian und Kalk (als Arragonit) isomorph sind. Die Mineralogen nennen es Weissbleierz. Künstlich stellt man es durch doppelte Zersetzung eines löslichen Bleisalzes durch ein kohlensaures Alkali dar, wobei ein weisser, wasserfreier Niederschlag entsteht, der in Wasser fast vollkommen unlöslich ist.

Das kohlensaure Bleioxyd wird zu Oelfarben unter dem Namen Bleiweiss angewendet. Dieses Bleiweiss wird in Fabriken auf verschiedene Weise dargestellt, welche in letzter Form darin übereinkommen, dass basisch essigsaures Bleioxyd durch Kohlensäure zersetzt wird.

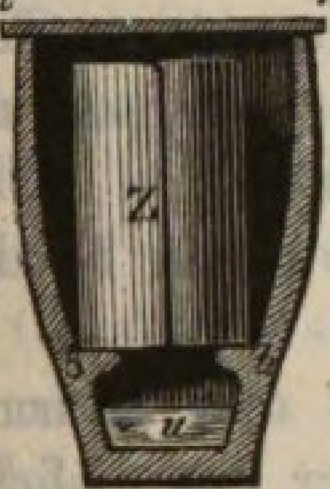
Das neuere Verfahren, welches man auch das französische Verfahren nennt, besteht darin, dass man zuerst in Essigsäure möglichst viel Bleioxyd auflöst und durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung dasselbe niederschlägt. Die Flüssigkeit hält hierbei nur wenig Bleioxyd zurück, und ist fast nur Essigsäure, welche man zur Auflösung neuer Mengen von Bleiglätte verwendet, die man wieder als kohlensaures Bleioxyd niederschlägt. Ein und dieselbe Menge von Essigsäure könnte hiernach verwendet werden, um nach und nach unendlich grosse Mengen von Bleiglätte in Bleiweiss überzuführen. In der Wirklichkeit geht aber bei den verschiedenen Operationen immer etwas Essigsäure

verloren, und man muss daher immer etwas Essigsäure wieder zusetzen.

Das meiste im Handel vorkommende Bleiweiss wird nach dem älteren Verfahren, welches man **holländisches Verfahren** nennt, dargestellt. Man rollt 0,12 Meter breite und 0,6—1,0 Meter lange Bleiplatten spiralförmig zusammen, und bringt jede dieser Rollen *Z* (Fig. 152) in einen glasirten, irdenen Topf, welcher einige Zolle über dem Boden einen Vorsprung *b* hat, auf welchen man die Bleispirale stellt. In jeden Topf giesst man ein wenig schlechten Essig, der aus saurem Bier dargestellt wird, und deckt ihn mit einer nicht genau schliessenden Bleiplatte *mn* zu. Viele dieser Töpfe werden reihenweise zwischen Pferdemist gestellt und damit zugedeckt, doch so, dass die Luft allmälig zutreten kann.

Fig. 152.

n m



Das Blei in Berührung mit den Dämpfen der Essigsäure und Sauerstoff oxydirt sich; es entsteht anfangs basisch essigsaures Bleioxyd, und dieses wird durch die Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd verwandelt. Die freigewordene Essigsäure bedingt die Bildung einer neuen Menge von basisch essigsaurem Bleioxyd, welches seinerseits wieder in kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird. Der Pferdemist wirkt hierbei dadurch, dass er fortwährend, in Folge seiner Fäulniss, Kohlensäure liefert und ausserdem die Temperatur etwas erhöht. Die Bleirollen sind nach 14 Tagen mehr oder weniger tief zerfressen und mit einer weissen Rinde überzogen, die man abklopft, worauf man die Platten von Neuem in die Töpfe stellt, bis sie vollständig verschwunden sind. Das hierdurch erhaltene Bleiweiss ist ein basisches kohlensaures Bleioxyd, von der Formel $2(PbO \cdot CO_2) + PbO \cdot HO$.

Kennzeichen der Bleioxydsalze.

582. Das Bleioxyd bildet mit den farblosen Säuren ungefärbte neutrale Salze; die basischen Salze sind dagegen häufig gelblich gefärbt. Die löslichen Bleisalze schmecken süss.

Kali- oder Natronlauge geben einen weissen Niederschlag von Bleioxydhydrat, der in überschüssigem Alkali löslich ist.

Kohlensaure Alkalien geben einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd.

Schwefelwasserstoff giebt mit Bleisalzen, auch bei Ueberschuss von Säure, einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Schwefelammonium bewirkt den nämlichen Niederschlag; derselbe ist in überschüssigem Schwefelammonium nicht löslich.

Die Bleisalze geben mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich von dem schwefelsauren Baryt, womit man ihn seinem Aussehen nach verwechseln könnte, leicht dadurch unterscheidet, dass er durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird.

Ferrocyankalium giebt mit Bleisalzen einen weissen Niederschlag.

Setzt man zu einer ziemlich concentrirten und warmen Lösung eines Bleisalzes Chlorwasserstoffsäure oder ein lösliches Chlormetall, so fällt Chlorblei als weisser Niederschlag nieder, welcher sich beim Erkalten der Flüssigkeit in charakteristische kleine Blättchen verwandelt. Nimmt man statt des Chlormetalls ein Jodmetall, so erhält man goldgelbe Krystallblätter von Jodblei.

Die Bleisalze geben mit phosphorsaurem Natron einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, $3 PbO . PO_5$, der beim Erhitzen schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Eisen, Zink und Zinn fällen das Blei aus den Lösungen der Bleioxydsalze.

Die Bleisalze lassen sich endlich noch vor dem Löthrohr leicht dadurch nachweisen, dass sie, auf Kohle mit kohlensaurem Natron in der Reductionsflamme erhitzt, eine kleine Bleikugel geben, welche an ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften leicht zu erkennen ist.

Verbindungen des Bleis mit Schwefel.

583. Das dem Bleioxyd entsprechende Schwefelblei, PbS, kommt in der Natur in schönen, metallglänzenden Würfeln von graublauer Farbe krystallisirt vor. Die Mineralogen nennen es Bleiglanz. Dies ist das gewöhnlichste und zugleich wich-

tigste Bleierz, da es fast sämmtliches im Handel vorkommende Blei liefert. Man kann dieselbe Verbindung durch Zusammenschmelzen von gekörntem Blei mit Schwefel darstellen, wobei die Vereinigung beider Stoffe unter Erglühen erfolgt. Es ist indessen nothwendig, wenn man das Schwefelblei ganz rein haben will, die Masse zu pulvern und sie nochmals mit Schwefel zu erhitzen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Bleioxydlösung erhält man das Schwefelblei in feinzertheiltem Zustande.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rothglühhitze, und erstarrt beim langsamen Erkalten zu einer krystallinischen, nach Würfelflächen spaltbaren Masse. Es ist ein wenig flüchtig, und man kann es durch Erhitzen in einer Porcellanröhre, durch welche ein Gasstrom streicht, sublimiren. Die kältere Wand der Röhre überzieht sich mit kleinen, sehr glänzenden Würfeln von Schwefelblei.

Das Schwefelblei lässt sich leicht an der Luft rösten; je nach der Temperatur und der Leitung der Operation entstehen hierbei sehr verschiedene Producte. Gewöhnlich bildet sich sehr viel schwefelsaures Bleioxyd und Bleioxyd, aber man kann auch viel metallisches Blei dabei erhalten. Wir haben nämlich (577.) gesehen, dass man bei dem Verhältniss von 1 Aeq. schwefelsaures Bleioxyd auf 1 Aeq. Schwefelblei unter Entwickelung von schwefeliger Säure metallisches Blei erhält. Beim Erhitzen von 1 Aeq. Schwefelblei mit 2 Aeq. Bleioxyd bilden sich ferner 3 Aeq. Blei:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2,$$

und man sieht leicht ein, dass alle diese Umsetzungen bei dem Rösten des Schwefelbleis stattfinden können.

Das Schwefelblei wird in der Kälte weder von verdünnter Schwefelsäure, noch von verdünnter Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Concentrirte und kochende Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von schwefeliger Säure in schwefelsaures Bleioxyd. Concentrirte und kochende Chlorwasserstoffsäure löst das Schwefelblei unter Entbindung von Schwefelwasserstoff auf. Der Bleiglanz wird selbst von verdünnter Salpetersäure angegriffen, bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser wird sämmtlicher Schwefel in freiem Zustande abgeschieden und das Blei als salpetersaures Bleioxyd aufgelöst. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd. Salpetersäure von mittlerer Concentration bewirkt beide Zersetzungen gleichzeitig; ein Theil des Schwefels wird für sich

abgeschieden und eine entsprechende Menge von Blei gelöst; ein anderer Theil wird in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

Durch Erhitzen von 1 Aeq. Schwefelblei mit 1 Aeq. metallischem Blei erhält man Halb-Schwefelblei, Pb_2S; das Schwefelblei scheint sich auch mit noch mehr Blei vereinigen zu können.

Verbindungen des Bleis mit Chlor und Jod.

Chlorblei.

584. Das Blei wird von Chlor leicht angegriffen, und es bildet sich stets nur eine einzige Verbindung, das Chlorblei, PbCl. Man kann das Chlorblei leicht durch Erwärmen von Bleiglätte mit Chlorwasserstoffsäure darstellen; die Bleiglätte verwandelt sich hierbei in eine weisse Masse von Krystallnadeln, welche in Wasser, namentlich in der Kälte, nur wenig löslich sind. Es lässt sich auch durch doppelte Zersetzung, auf Zusatz von Kochsalzlösung zu einer concentrirten Bleioxydlösung, darstellen. Das Chlorblei schmilzt noch unterhalb der Rothglühhitze, und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen, mit dem Messer schneidbaren Masse.

Chlorblei und Bleioxyd vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander; diese Oxychlorüre lassen sich durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Chlorblei darstellen, und krystallisiren beim Erkalten. Sie sind meistens gelb gefärbt; eins derselben, das sogenannte Kasseler Gelb, PbCl + 7PbO, wird in Fabriken durch Erhitzen von 1 Thl. Salmiak mit 10 Thln. Bleiglätte bereitet.

Vermischt man eine warme Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser, so scheidet sich ein basisches Chlorblei, PbCl + PbO, in weissen Flocken aus, das man als Malerfarbe anwendet.

Jodblei.

585. Beim Vermischen von Jodkalium mit einer heissen und hinlänglich verdünnten Lösung eines Bleisalzes scheiden sich nach dem Erkalten krystallinische, goldgelbe Blättchen von Jodblei, PbJ, ab. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem.

Legirungen.

586. Man wendet verschiedene Legirungen des Bleis in den Gewerben an.

Die hauptsächlichsten sind: das Metall der Buchdruckerlettern, aus Antimon und Blei zusammengesetzt, und die zu Zinngeschirren oder zum Löthen gebrauchten Legirungen von Blei und Zinn.

Blei und Zinn lassen sich leicht in allen Verhältnissen legiren. Der Schmelzpunkt der Legirung schwankt, je nach dem Verhältniss der beiden Metalle, ansehnlich.

Das reine Blei schmilzt bei			325°
Die Legirung	Pb_3Sn	»	289
» »	$PbSn$	»	241
» »	$PbSn_2$	»	196
» »	$PbSn_3$	»	186
» »	$PbSn_4$	»	189
» »	$PbSn_5$	»	194
Das reine Zinn		»	228

Die am leichtesten schmelzbare Legirung entspricht also der Formel $PbSn_3$, sie schmilzt in einer bedeutend niedrigeren Temperatur, als jeder ihrer Bestandtheile. Diese Legirungen zersetzen sich beim Umschmelzen leicht (250.).

In den Zinngeschirren ist das Zinn mit 12 bis 18 Proc. Blei legirt, wodurch das Metall härter wird und sich leichter auf der Drehbank bearbeiten lässt.

Das starke Schnellloth besteht aus:

Blei 2 Thle.
Zinn 1 Thl.

Das gewöhnliche Loth für Weissblech enthält:

Blei . . . 1 Thl.
Zinn 1 »

Metallurgie des Bleis.

587. Das hauptsächlichste Bleierz, der Bleiglanz, PbS, kommt in Gängen oder Lagern älterer Gebirge vor. Man kann das Blei daraus nach zwei verschiedenen Methoden darstellen.

Nach dem ersten Verfahren schmilzt man das Erz in einem Schachtofen, der durch ein Gebläse gespeist wird, mit metallischem Eisen zusammen, und trägt das Erz in abwechselnden Schichten mit Kohle ein. Das Eisen entzieht dem Blei den Schwefel; es bildet sich ein schmelzbares Schwefeleisen und metallisches Blei, welche beide sich in einem am Boden des Ofens befindlichen Heerd ansammeln. Das Schwefeleisen schwimmt auf dem Blei, und da es leicht fest wird, so kann man es in Scheiben abheben, während das Blei länger flüssig bleibt, mit eisernen Löffeln ausgeschöpft und in Mulden gegossen wird.

Das zweite Verfahren stützt sich auf die schon (577. und 583.) angeführten Reactionen. Man röstet den Bleiglanz in einem Flammofen, bis eine gewisse Menge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd entstanden ist, worauf man die Masse innig vermengt. Man verschliesst hierauf die Oeffnungen des Ofens, durch welche während des Röstens frische Luft zu dem Erz trat, und giebt ein lebhaftes Feuer, wobei der noch vorhandene Schwefel des Schwefelbleis auf Kosten des Sauerstoffs des Bleioxyds und schwefelsauren Bleioxyds verbrennt, und metallisches Blei frei wird. Es sind also bei diesem Verfahren zwei Processe zu unterscheiden, zuerst die Röstperiode und hierauf die Schmelzperiode.

Wismuth.

Aequivalent: Bi = 212,8.

588. Das käufliche Wismuth*) ist nie vollkommen rein, sondern enthält Arsen, Eisen, Nickel und andere Metalle beigemengt; diese Metalle sind leichter oxydirbar als das Wismuth, und man kann sie daher entfernen, wenn man das gepulverte Wismuth mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Salpeter in einem Tiegel langsam erhitzt, bis der Salpeter sich zersetzt. Die fremden Metalle, sowie auch ein Theil des Wismuths, oxydiren sich hierbei und verbinden sich mit dem Kali, das übrige Wismuth bildet auf dem Boden des Tiegels eine geschmolzene Masse (Regulus).

Von Arsen wird das Wismuth leichter durch Schmelzen mit

*) Schon im 15. Jahrhundert erwähnt Basilius Valentinus das Wismuth als eigenthümliches Metall; doch lehrte es Pott 1739 erst genauer kennen.

kohlensaurem Natron und wenig Schwefel befreit, wobei Schwefelarsen-Schwefelnatrium in die Schlacke geht.

Zur Darstellung von chemisch reinem Wismuth schmilzt man in einem Thontiegel ein Gemenge von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd und schwarzem Fluss.

Das Wismuth ist grauweiss, zeigt aber gleichzeitig eine entschieden röthliche Färbung, wie leicht bei der Vergleichung des Wismuths und eines anderen grauweissen Metalls, wie Zink oder Antimon, erkannt wird. Sein specif. Gewicht ist 9,9. Es besitzt einen grossblätterig krystallinischen Bruch, ist ziemlich spröde und lässt sich sehr leicht durch Schmelzen krystallisirt erhalten. Will man grössere Krystalle darstellen, so schmilzt man in einem Thontiegel einige Pfunde käufliches Wismuth, reinigt dieses mit Salpeter, und lässt die geschmolzene Masse langsam erkalten, indem man den Tiegel auf ein erhitztes Sandbad stellt und mit einem Eisenblech zudeckt, auf welches man einige glühende Kohlen legt. Nach einiger Zeit durchstösst man mit einer glühenden Kohle die obere erstarrte Schicht, und giesst das im Inneren enthaltene flüssige Metall aus. Die obere Kruste nimmt man sorgfältig ab, und erhält im Inneren eine Druse von prachtvollen, häufig zolllangen Krystallen, die Rhomboëder, meistens in treppenförmigen Gruppirungen, sind. Sie sind gewöhnlich in schönen Farben irisirend, was von der dünnen Oxydschicht herrührt, womit die Oberfläche des Metalls in dem Momente sich überzieht, in welchem die Luft beim Ausgiessen mit dem noch heissen Metall in Berührung kommt. Die dünne Oxydschicht giebt zu dem schönen Farbenspiel Veranlassung, wie alle dünnen Blättchen, z. B. die Seifenblasen.

Das Wismuth schmilzt bei 264°, beim Erstarren dehnt es sich stark aus. In der Weissglühhitze ist es flüchtig, lässt sich aber nur schwer destilliren.

An trockner Luft verändert sich das Wismuth nicht; in Berührung mit feuchter Luft überzieht es sich allmälig mit einer sehr dünnen Oxydschicht. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit bläulicher Flamme und verbreitet dabei einen gelben Rauch. Das Wismuth zersetzt das Wasser erst in sehr hoher Temperatur, in der Kälte selbst nicht bei Gegenwart starker Säuren. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift es nicht an, und Schwefelsäure nur, wenn sie concentrirt und heiss ist; es entwickelt sich hierbei schwefelige Säure. Salpetersäure greift das Wismuth lebhaft an und löst es ganz auf.

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

589. Das Wismuth bildet zwei Oxydationsstufen:
1. Das Wismuthoxyd, BiO_3,
2. die Wismuthsäure, BiO_5.

Man kennt noch ein nach der Formel BiO_4 zusammengesetztes Oxyd des Wismuths, welches aber richtiger als eine Verbindung der vorigen betrachtet und daher mit $BiO_3 . BiO_5$ bezeichnet wird.

Wismuthoxyd, BiO_3.

590. Bei dem Erhitzen an der Luft überzieht sich das Metall mit einer Haut von Wismuthoxyd; am besten stellt man dasselbe aber durch Glühen von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd dar. Es ist ein hellgelbes Pulver, schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse. Thontiegel werden von dem schmelzenden Wismuthoxyd stark angegriffen, selbst durchlöchert; das in Thontiegeln geschmolzene Oxyd erstarrt zu einem dunkelgelben Glas. Es ist nicht flüchtig; sein specif. Gewicht beträgt 8,45.

In Verbindung mit Wasser bildet das Wismuthoxyd, wie es durch Zersetzung des basisch salpetersauren Wismuthoxyds mittelst Kali oder Ammoniak erhalten wird, ein weisses Pulver. Beim Kochen mit Kalilauge verliert das Wismuthoxydhydrat sein Wasser und verwandelt sich in ein gelbes krystallinisches Pulver von wasserfreiem Wismuthoxyd.

Wismuthsäure, BiO_5.

591. Beim Einleiten von Chlorgas in Kalilauge, in welcher feinzertheiltes Wismuthoxyd suspendirt ist, oder beim Schmelzen von Wismuthoxyd mit Natronhydrat unter Zuftzutritt, nimmt das Wismuthoxyd noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in Wismuthsäure, welche mit Wismuthoxyd und Alkali eine unlösliche Verbindung eingeht. Behandelt man, nachdem durch Auskochen mit Wasser das überschüssige Alkali entfernt ist, den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte, um Kali und Wismuthoxyd zu entfernen, so behält man reine Wismuthsäure zurück. Die Wismuthsäure ist ein braunes, schweres Pulver; sie giebt leicht, schon bei der Siedhitze des Quecksilbers, einen Theil ihres Sauerstoffs ab, und verwandelt sich in gelbes Wismuthoxyd, BiO_3. Concentrirte Säuren verwandeln sie schon

in der Kälte unter Entwickelung von Sauerstoff in Wismuthoxyd, welches sich mit der angewendeten Säure vereinigt.

Wismuthoxydsalze.

592. Das Wismuthoxyd ist eine schwache Basis, welche mit verschiedenen Säuren krystallisirbare Salze bildet. Durch Wasser werden diese Salze zersetzt; es scheidet sich Wismuthoxyd mit einem Theile der vorhandenen Säure ab, und der grösste Theil der Säure bleibt nebst wenig Wismuthoxyd in der Flüssigkeit gelöst.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

593. Das salpetersaure Wismuthoxyd, das wichtigste aller Wismuthsalze, stellt man durch Auflösen von metallischem Wismuth in Salpetersäure dar. Beim Abdampfen scheiden sich aus der Lösung grosse farblose Krystalle aus, welche nach der Formel $BiO_3 . 3NO_5 + 9HO$ zusammengesetzt sind. Die Krystalle lösen sich in wenig Wasser, besonders auf Zusatz weniger Tropfen von Salpetersäure, ohne Zersetzung auf, aber beim Vermischen mit einer grösseren Wassermenge tritt eine Zersetzung ein; es scheidet sich basisch salpetersaures Wismuthoxyd (*Magisterium Bismuthi*), $BiO_3 . NO_5 + HO$, in zarten, seideglänzenden Schuppen ab. Dieses Salz wird als Heilmittel und unter dem Namen Wismuthweiss als weisse Schminke angewendet, welche indessen an schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwarz wird.

Verbindung des Wismuths mit Chlor.

594. Gepulvertes Wismuth verbrennt in trocknem Chlorgas mit blassblauem Licht zu Chlorwismuth, $BiCl_3$. Erhitzt man Wismuth in einer tubulirten Retorte, und leitet einen Strom getrockneten Chlorgases durch dieselbe, so destillirt Chlorwismuth über und verdichtet sich zu einer grauweissen, körnigen Masse, die beim Erwärmen leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt. Das Chlorwismuth kann man auch durch Destillation von 1 Thl.

Wismuth mit 2 Thln. Einfach-Chlorquecksilber darstellen. Es zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, und verwandelt sich in eine wasserhaltige, krystallisirende Verbindung. Dieselbe Verbindung kann man durch Auflösen von Wismuth in Königswasser und Abdampfen der Lösung erhalten. In chlorwasserstoffhaltigem Wasser löst sich das Chlorwismuth vollständig auf, aber durch reines Wasser erleidet es Zersetzung; es scheidet sich Wismuthoxyd-Chlorwismuth (Wismuthoxychlorid), $BiCl_3 . 2BiO_3$, als weisser Niederschlag ab, und die Flüssigkeit enthält viel Chlorwasserstoffsäure und wenig Chlorwismuth gelöst. Diese weisse und krystallinische Verbindung schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung.

Schwefelwismuth.

594b. Das Schwefelwismuth, BiS_3, findet sich in der Natur als Wismuthglanz in rhombischen Krystallen; es lässt sich auch künstlich durch Schmelzen von Schwefel mit Wismuth krystallisirt darstellen.

Legirungen des Wismuths.

595. Das Wismuth geht mit Blei und Zinn sehr leicht schmelzbare Verbindungen ein, welche man zum Abgiessen von Formen, zu Clichés u. s. w. benutzt. Die Legirung aus 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn und 2 Thln. Wismuth schmilzt bei $93^0,75$, die aus 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth bei 98^0; beide werden also in kochendem Wasser flüssig. Durch Verminderung der Menge des Wismuths erhält man zwischen 100 und 200^0 schmelzende Legirungen; man hat solche Legirungen zur Verfertigung runder, in bestimmter Hitze schmelzender Platten angewendet und damit eine kleine Oeffnung an den Dampfkesseln der Hochdruckmaschinen verschlossen. Diese Platten waren so zusammengesetzt, dass sie bei der Temperatur schmolzen, welche der Dampf ohne Gefahr nicht übersteigen durfte; wenn daher die übrigen Sicherheitsventile aus irgend einem Grunde ihren Dienst

versagten, so dass der Dampf zu heiss und daher so gespannt wurde, dass der Kessel zu springen Gefahr lief, so schmolzen die Scheiben der Legirung und machten dem Dampf einen Ausweg. Man hat indessen bald eingesehen, dass dieses Sicherheitsventil sich nicht zweckmässig anwenden liess, weil die, längere Zeit nahezu auf den Schmelzpunkt erwärmte Legirung eine Umsetzung erfährt, und sich dabei in eine leichter schmelzbare und eine viel schwerer schmelzbare Legirung theilt. Man war deshalb genöthigt, auf diese Art von Sicherheitsventilen zu verzichten.

Kennzeichen der löslichen Wismuthverbindungen.

596. Wir haben gesehen, dass die in wenig Wasser löslichen Wismuthsalze auf Zusatz einer grösseren Wassermenge sich unter Abscheidung basischer Wismuthsalze zersetzen. Ein Kennzeichen der Wismuthsalze besteht also darin, dass ihre Lösungen durch Verdünnen mit Wasser getrübt werden.

Kaustische und kohlensaure Alkalien geben weisse, in überschüssigem Alkali unlösliche Niederschläge.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth, der in überschüssigem Schwefelammonium unlöslich ist.

Eisen, Zink und Kupfer schlagen das Wismuth als schwarzes Pulver nieder, welches auf Kohle in der Reductionsflamme des Löthrohrs leicht zu einem Metallkorn schmilzt und dabei die Kohle mit einem citronengelben Beschlag überzieht.

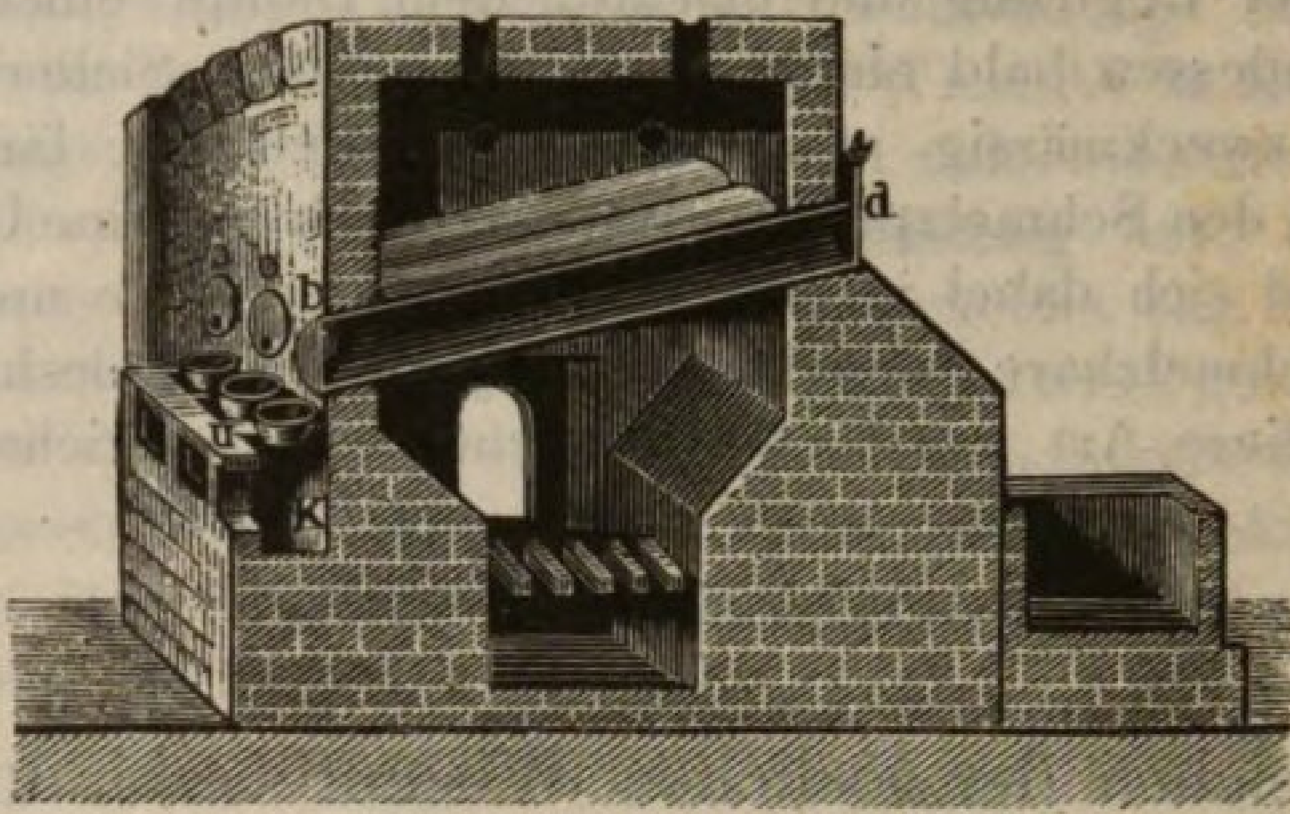
Metallurgie des Wismuths.

597. Das Wismuth kommt in der Natur gediegen, selten auch in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel u. s. w. vor, und wird vorzugsweise in Sachsen gewonnen.

Fig. 153 a. f. S. stellt die hierbei angewendeten Saigeröfen dar. Man erhitzt die Wismutherze in gusseisernen, schrägliegenden Röhren *b d;* das Erz wird durch die Oeffnung *d* eingebracht, die

man hierauf verschliesst. Das andere Ende ist durch eine

Fig. 153.



Scheibe geschlossen, worin eine Oeffnung sich befindet, durch welche das geschmolzene Metall in die thönernen Gefässe *u* fliesst.

Antimon.

Aequivalent: Sb = 129,0.

598. Das käufliche Antimon*) ist selten ganz rein, sondern es enthält gewöhnlich Eisen, Blei, Arsen und Schwefel in kleiner Menge. Man reinigt es in den Laboratorien durch Schmelzen mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Salpeter in einem Tiegel. Das Antimon wird hierbei als kleinblättriger Metallkuchen erhalten. Die Feinheit des Korns ist ein Zeichen der Reinheit des Antimons.

Das Antimon ist silberweiss, etwas bläulich und stark glänzend. Sein specif. Gewicht ist etwa 6,7. Es schmilzt gegen 450°. In der Weissglühhitze verdampft es merklich, und man kann es hierbei in einem Strom von Wasserstoffgas sublimiren. Das Antimon lässt sich leicht durch Schmelzung in Rhomboëdern krystallisirt erhalten, und alle geschmolzenen Metallkuchen des Antimons zeigen krystallinisch blätterigen Bruch. Es ist sehr spröde und lässt sich leicht im Mörser fein pulvern.

Das Antimon erleidet bei gewöhnlicher Temperatur an der

*) Die Antimonerze waren schon den Alten bekannt, aber **Basilius Valentinus** stellte zuerst das metallische Antimon dar.

Luft keine Veränderung, aber in geschmolzenem Zustande oxydirt es sich schnell an der Luft. Bei starkem Erhitzen verbrennt es mit weisser Flamme, und verbreitet dabei reichliche weisse Nebel. Wirft man eine geschmolzene, rothglühende Antimonkugel von einer gewissen Höhe auf den Boden, so beobachtet man ein sehr glänzendes, von dickem weissem Rauch begleitetes Verbrennen.

Gepulvertes Antimon löst sich in kochender, concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht auf, und von verdünnter Schwefelsäure wird es auch beim Kochen nicht verändert. Nur von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Hitze unter Entwickelung von schwefeliger Säure angegriffen. Salpetersäure wirkt, selbst in verdünntem Zustande, lebhaft auf Antimon ein und verwandelt es in ein weisses, unlösliches Pulver. Vom Königswasser wird das Antimon leicht gelöst.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

599. Es giebt zwei bestimmte Oxydationsstufen des Antimons, in welchen die mit derselben Menge von Antimon verbundenen Sauerstoffmengen sich wie 3 : 5 verhalten. Der sauerstoffreicheren Verbindung giebt man die Formel SbO_5, und da sie die Eigenschaften einer Säure besitzt, nennt man sie Antimonsäure. Die sauerstoffärmere Verbindung muss hiernach die Formel SbO_3 erhalten; sie hat den Charakter einer schwachen Basis und man nennt sie Antimonoxyd.

Einige Chemiker nehmen noch eine dazwischen liegende Oxydationsstufe des Antimons, SbO_4, an, und geben dieser den Namen antimonige Säure; aber man betrachtet sie richtiger als eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonsäure: $SbO_3 . SbO_5 = 2 (SbO_4)$.

Antimonoxyd*): SbO_3.

600. Das Antimonoxyd bildet sich beim Erhitzen des Antimons bei Luftzutritt. Um das Antimonoxyd auf trocknem Wege darzustellen, erhitzt man Antimon in einem schiefstehenden, lose bedeckten Tiegel zwischen Kohlen, wobei die Wände des Tie-

*) Einige Chemiker nennen diese Verbindung antimonige Säure.

gels wenig über dem geschmolzenen Metall sich mit zahlreichen, sehr glänzenden Krystallnadeln (Antimonblumen) überziehen. Die Krystalle sind grösstentheils Prismen des rhombischen Krystallsystems, theils aber auch reguläre Octaëder. Das Antimonoxyd ist also dimorph, und mit der arsenigen Säure isomorph. Am besten stellt man reines Antimonoxyd durch allmäligen Zusatz von Dreifach-Chlorantimon zu einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron dar. Das Antimonoxyd scheidet sich hierbei in kleinen Krystallen ab.

Das Antimonoxyd ist graulich weiss; es schmilzt in der Rothglühhitze und sublimirt in höherer Temperatur. Erhitzt man es bei Luftzutritt, so nimmt es leicht Sauerstoff auf und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd (SbO_4), welches nicht flüchtig ist. Durch Erhitzen für sich erleidet es keine Zersetzung, aber durch Wasserstoffgas oder Kohle wird es leicht reducirt

Das in der Kälte aus Dreifach - Chlorantimon durch kohlensaures Natron gefällte Antimonoxyd enthält Wasser gebunden; seine Formel ist $SbO_3 + HO$. Es löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten auf und bildet wahre Salze, in welchen das Antimonoxyd die Rolle einer Säure spielt.

Antimonsäure: SbO_5.

601. Man erhält Antimonsäure durch Behandlung von Antimon mit Salpetersäure, oder besser mit Königswasser, welches überschüssige Salpetersäure enthält. Hierbei entsteht ein weisses unlösliches Pulver, Antimonsäurehydrat, $SbO_5 + HO$, welches schon bei wenig erhöhter Temperatur Wasser verliert und sich in wasserfreie Antimonsäure verwandelt. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich, besonders beim Kochen, jedoch immer schwierig auf.

Die wasserfreie Antimonsäure ist ein blass citronengelbes, beim Erhitzen sich dunkler färbendes Pulver, welches in der Rothglühhitze Sauerstoff verliert und sich in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt.

Das neutrale antimonsaure Kali stellt man durch Schmelzen von 1 Thl. Antimon mit 4 Thln. Salpeter dar. Die geschmolzene Masse wird zuerst mit lauwarmem Wasser ausgelaugt, um das überschüssige Kali zu entfernen, und der Rückstand mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, wobei das antimonsaure Kali sich allmälig löst und beim Verdampfen der Flüssigkeit als gummiartige, unkrystallisirbare Masse von der Formel $KO . SbO_5$ hinterbleibt.

Durch Salpetersäure wird die Antimonsäure als Hydrat abgeschieden. Sie löst sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge auf.

Wird Antimonsäurehydrat oder neutrales antimonsaures Kali in einem Silbertiegel mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, so erleidet es eine eigenthümliche Veränderung; die Antimonsäure erlangt, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, andere Eigenschaften, sie geht in eine neue Säure, welche man Metantimonsäure genannt hat, über. Wird nämlich die mit Kalihydrat geschmolzene Masse in wenig Wasser gelöst, so scheiden sich beim Verdunsten prismatische Krystalle von metantimonsaurem Kali, $2\,KO\,.\,SbO_5$, aus, welche in wenig kaltem Wasser unverändert löslich sind, durch mehr Wasser aber unter Abscheidung von saurem metantimonsaurem Kali, $KO\,.\,SbO_5 + 7\,HO$, zersetzt werden. Die Metantimonsäure kann aus dem metantimonsauren Kali durch stärkere Säuren abgeschieden werden. Dieselbe Säure erhält man auch durch Zersetzung des Fünffach-Chlorantimons mit Wasser als Hydrat, $SbO_5 + 4\,HO$. Sie löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und wird auch von Ammoniak nach längerer Zeit gelöst. Allmälig verwandelt sie sich in Antimonsäure. Der auffallendste Unterschied der Metantimonsäure von der Antimonsäure besteht darin, dass die Lösungen der ersteren Säure mit Natronsalzen einen unlöslichen Niederschlag geben, die der zweiten aber nicht. Man hat daher das metantimonsaure Kali als Reagens auf Natronsalze angewendet, doch muss es zu diesem Zweck immer frisch bereitet sein, da es, in Lösungen wenigstens, bald in antimonsaures Kali übergeht, und somit die Eigenschaft, Natronsalze zu fällen, verliert.

Antimonsaures Antimonoxyd (antimonige Säure): $SbO_3\,.\,SbO_5$.

602. Beim Erhitzen der Antimonsäure geht Sauerstoff weg und es bleibt ein weisses Pulver, dessen Formel in einfachster Form SbO_4 geschrieben werden kann. Dasselbe entsteht auch unter Aufnahme von Sauerstoff beim Erhitzen von Antimonoxyd an der Luft.

Antimonoxydsalze.

603. Das Antimonoxyd, SbO_3, ist eine schwache Basis, welche indessen mit einigen Säuren bestimmte Salze bildet.

Bei der Behandlung von Antimonoxyd mit rauchender Salpetersäure in der Kälte verwandelt sich dasselbe in krystallinische Blättchen, welche nach der Formel $2\,SbO_3 \,.\, NO_5$ zusammengesetzt sind; sie werden von Wasser zersetzt und in Antimonoxydhydrat verwandelt. Eine Verbindung mit Weinsäure und Kali werden wir später beschreiben.

Antimonwasserstoffgas: SbH_3.

604. Löst man eine Legirung von Antimon und Zink in verdünnter Schwefelsäure auf, so entwickelt sich ein eigenthümlich riechendes, farbloses Gas, Antimonwasserstoffgas genannt. Dasselbe Gas erhält man gemengt mit Wasserstoff, stets wenn man Zink mit einer verdünnten Säure behandelt, welche Antimonoxyd gelöst enthält. Leitet man es durch eine Glasröhre, die man an einer Stelle zum Glühen erhitzt, so wird es zersetzt, und das Glas überzieht sich mit metallischem Antimon. Beim Verbrennen an der Luft verbreitet es weisse Nebel und überzieht kalte Gegenstände, z. B. Porcellan, die man in die Flamme hält, mit schwarzen Flecken. Dieses Verhalten stimmt ganz mit dem des Arsenwasserstoffs überein; die Arsenflecken lösen sich aber in unterchlorigsaurem Kali leicht auf, während die Antimonflecken dabei unverändert bleiben, so dass man hierdurch beide leicht unterscheiden kann.

Leitet man das Antimonwasserstoffgas in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich ein schwarzes Pulver von Antimonsilber, Ag_3Sb, ab; Arsenwasserstoff wird unter gleichen Umständen in lösliche arsenige Säure verwandelt, während Silber niederfällt.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

605. Man kennt zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel; die erste, das Dreifach-Schwefelantimon, SbS_3, entspricht dem Antimonoxyd; die zweite Verbindung, das Fünffach-Schwefelantimon, SbS_5, entspricht der Antimonsäure.

Das Dreifach-Schwefelantimon kommt in der Natur auf Gängen und Lagern im Schiefergebirge, Gneiss u. s. w. in rhombischen Krystallen vor. Die Mineralogen nennen es Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz. Es ist dunkelgrau, von entschiedenem Metallglanz, schmilzt leicht in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In der Weissglühhitze verdampft es allmälig. Man kann diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Antimon darstellen, muss aber die Masse mehrmals, unter jedesmaligem Zusatz von Schwefel, umschmelzen. Wird es nach dem Schmelzen rasch abgekühlt, so erstarrt es zu einer amorphen rothen Masse.

Das Schwefelantimon lässt sich an der Luft leicht rösten und es entsteht hierbei keine Schwefelsäure, sondern nur schwefelige Säure und Antimonoxyd, welches letztere, besonders bei hoher Temperatur, mit einem unzersetzten Antheil Schwefelantimon in Verbindung tritt. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit Antimonoxyd sind schmelzbar, und erstarren beim Erkalten zu braunen, glasartigen Massen, welche je nach der Zusammensetzung die Namen: Spiessglanzglas, Spiessglanzsafran (*Crocus*) oder Rothspiessglanzerz führen.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst das Schwefelantimon leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf; man wendet dieses Verhalten zur Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff in den Laboratorien an (110.).

Das Schwefelantimon lässt sich auch auf nassem Wege darstellen, indem man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung von Dreifach-Chlorantimon leitet. Der orangegelbe Niederschlag enthält Wasser gebunden. Das Dreifach-Schwefelantimon löst sich in Schwefelalkalimetallen leicht auf und geht mit ihnen Verbindungen ein, worin das Schwefelantimon die Rolle einer Sulfosäure spielt. Säuren fällen aus diesen Lösungen wieder wasserhaltiges Dreifach-Schwefelantimon. Dasselbe verliert in der Wärme leicht sein Wasser und verwandelt sich in graues, wasserfreies Schwefelantimon.

Kocht man Schwefelantimon mit überschüssiger Kalilauge, so löst es sich völlig auf; die Lösung enthält ein Sauerstoffsalz (Antimonoxyd-Kali) und ein Sulfosalz (Schwefelantimon-Schwefelnatrium): $2\,SbS_3 + 6\,KO = 3\,KS\,.\,SbS_3 + 3\,KO\,.\,SbO_3$. Ist aber weniger Kali vorhanden, so bleibt ein körnig krystallinischer gelber Rückstand (*Crocus antimonii*), welcher Antimonoxyd-Kali und Antimonoxyd-Schwefelantimon enthält. Die Bil-

dung letzterer Verbindung kann nach folgender Gleichung geschehen: $2\,SbS_3 + 3\,KO = 3\,KS\,.\,SbS_3 + SbO_3\,.\,SbS_3$. Das Antimonoxyd-Kali, dessen Entstehung nach der ersten Gleichung erfolgt, bleibt zum Theil ungelöst, weil das zu seiner vollständigen Lösung erforderliche überschüssige Kali fehlt. Dieselben Zersetzungen finden auch beim Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali statt, wobei Kohlensäure ausgetrieben wird. Versetzt man die durch überschüssiges Kali erhaltene vollständige Auflösung mit einer Säure, so scheidet sich bloss Schwefelantimon ab, ohne dass Schwefelwasserstoff entweicht:

$$3\,KS\,.\,SbS_3 + 3\,KO\,.\,SbO_3 + 6\,HCl = 6\,KCl + 2\,SbS_3 + 6\,HO.$$

Auch beim Kochen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron findet ein ähnlicher Vorgang statt, wobei gleichzeitig anderthalbfach-kohlensaures Natron entsteht. Beim Erkalten scheidet die Lösung einen Theil des gelösten Schwefelantimons ab, indem die Zersetzung wieder rückgängig wird; ein Theil des gelösten Antimonoxyd-Kalis, welches nur schwer löslich ist, fällt gleichfalls nieder und mengt sich dem gefällten Schwefelantimon in kleinen Krystallen mechanisch bei. Dieses Gemenge wird unter dem Namen Kermes in den Apotheken bereitet. Der Kermes lässt sich sowohl auf trocknem, als auch auf nassem Wege darstellen.

Um ihn auf trocknem Wege zu bereiten, schmilzt man in einem hessischen Tiegel 5 Thle. natürliches Schwefelantimon mit 3 Thln. trocknem kohlensaurem Natron zusammen, pulvert die geschmolzen gewesene Masse und kocht sie mit viel Wasser aus. Filtrirt man die Flüssigkeit schnell ab, so läuft eine farblose Lösung durch das Filter, welche beim Erkalten einen reichlichen, flockigen, braunen Niederschlag absetzt. Dies ist der Kermes, der schnell ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet werden muss.

Auf nassem Wege wird er durch Kochen von 1 Thl. feingepulvertem Schwefelantimon mit 20 — 25 Thln. trocknem kohlensaurem Natron und 250 Thln. Wasser dargestellt. Die fast farblose Lösung lässt beim Erkalten Kermes fallen.

606. Man stellt das Fünffach-Schwefelantimon, SbS_5, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung von Fünffach-Chlorantimon dar. Der gelbe Niederschlag löst sich leicht in Kali oder Schwefelalkalimetallen auf.

Kocht man natürliches Schwefelantimon mit Natronlauge

(oder kohlensaurem Natron und Kalkhydrat) und Schwefel, so löst es sich leicht auf, und die Lösung scheidet beim Erkalten blassgelbe, fast farblose regelmässige Tetraëder ab, welche eine Verbindung von Fünffach-Schwefelantimon mit Einfach-Schwefelnatrium und Wasser sind; sie besitzen die Formel $3\,NaS\,.\,SbS_5 + 18\,HO$. Dieses Fünffach-Schwefelantimon-Natrium löst sich leicht in Wasser auf, und auf Zusatz einer Säure schlägt sich das Fünffach-Schwefelantimon als gelbrothes Pulver nieder. Man nennt das auf diese Weise dargestellte Schwefelantimon Goldschwefel.

Beim starken Erhitzen des geschmolzenen Dreifach-Schwefelantimon-Natriums verwandelt es sich unter Abscheidung von metallischem Antimon in Fünffach-Schwefelantimon-Natrium:

$$5\,(3\,NaS\,.\,SbS_3) = 3\,(3\,NaS\,.\,SbS_5) + 2\,Sb + 6\,NaS.$$

In ähnlicher Weise wie mit Schwefelnatrium vereinigt sich das Fünffach-Schwefelantimon mit den anderen löslichen Sulfobasen zu krystallisirbaren Sulfosalzen.

Verbindungen des Antimons mit Chlor.

607. Das Antimon bildet mit dem Chlor zwei Verbindungen; das Dreifach-Chlorantimon, $SbCl_3$, entspricht dem Antimonoxyd, und das Fünffach-Chlorantimon, $SbCl_5$, entspricht der Antimonsäure.

Das Dreifach-Chlorantimon (Antimonchlorür), $SbCl_3$, wird erhalten, wenn man durch eine mit überschüssigem Antimon gefüllte Glasröhre einen Strom von Chlorgas leitet. Wäre dagegen ein Ueberschuss von Chlor vorhanden, so würde sich Fünffach-Chlorantimon bilden. Man kann das Dreifach-Chlorantimon auch durch Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. Antimon mit 2 Thln. Einfach-Chlorquecksilber erhalten. Das zweckmässigste Verfahren, um Dreifach-Chlorantimon darzustellen, besteht aber darin, dass man das natürliche Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure löst und die überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt. In den Laboratorien verwendet man hierzu den Rückstand von der Bereitung des reinen Schwefelwasserstoffs (110.). Hat man die überschüssige Chlorwasserstoffsäure und das Wasser durch Abdampfen in einer Retorte entfernt, so ist der Rückstand butterartig, und bei stärkerer Hitze

destillirt nun Dreifach-Chlorantimon über und wird in einer neuen Vorlage aufgefangen.

Das Dreifach-Chlorantimon ist eine weisse krystallinische Masse; es schmilzt schon bei 72° und siedet bei 230°. Man nennt es, wegen der weichen, butterartigen Consistenz, auch Antimonbutter.

Das Dreifach-Chlorantimon zieht aus der Luft allmälig Wasser an und zerfliesst zu einer trüben Flüssigkeit, welche auf Zusatz grösserer Wassermengen ein weisses Pulver abscheidet. Will man das Dreifach-Chlorantimon mit grösseren Mengen von Wasser, ohne dass eine Trübung entsteht, versetzen, so muss man vorher Chlorwasserstoffsäure oder besser noch eine concentrirte Lösung von Weinsäure hinzufügen. Man kann hierauf die Flüssigkeit mit einer beliebigen Menge von Wasser verdünnen, ohne dass ein Niederschlag erfolgt. Das weisse, beim Vermischen von Dreifach-Chlorantimon mit Wasser sich abscheidende Pulver, welches früher Algarothpulver genannt wurde, ist ein Antimonoxychlorür von der Formel $SbCl_3 + 5\ SbO_3$.

Man wendet das Dreifach-Chlorantimon in der Medicin zum Aetzen an; ausserdem broncirt man Eisen, z. B. Gewehrläufe, damit; indem man es nämlich mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Antimon überzieht, wird es vor Rost geschützt.

Das Fünffach-Chlorantimon (Antimonchlorid), $SbCl_5$, stellt man durch Erhitzen von Antimon in einem Strome von trocknem Chlorgas dar, wobei man auf dieselbe Weise wie beim Zweifach-Chlorzinn verfährt (565.). Das Fünffach-Chlorantimon ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Beim Erhitzen entwickelt es freies Chlor; auch an andere Stoffe giebt es leicht einen Theil seines Chlorgehaltes ab. Wir haben z. B. gesehen, dass Kohlenoxyd dadurch in Chlorkohlenoxyd verwandelt wird.

Kennzeichen der löslichen Antimonverbindungen.

608. Die hier anzugebenden Eigenschaften beziehen sich auf die mit Weinsäure versetzten Lösungen des Dreifach-Chlorantimons oder des Brechweinsteins, welcher letztere eine Verbindung von Weinsäure mit Antimonoxyd und Kali ist. Diese Eigenschaften lassen das Antimon überall erkennen, da man alle anderen Antimonverbindungen in diese überführen kann.

Die Antimonlösungen geben mit Kali und Natron weisse Niederschläge, welche in überschüssigem Alkali sich leicht lösen. Der durch Zusatz von Ammoniak nach einiger Zeit entstehende Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak nicht auf.

Die kohlensauren Alkalien erzeugen nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag von Antimonoxydhydrat, der im Ueberschuss von kohlensaurem Natron sich nicht löst.

Schwefelwasserstoff giebt einen charakteristischen, orangefarbenen Niederschlag; Schwefelammonium erzeugt anfangs denselben Niederschlag, doch löst er sich leicht in überschüssigem Schwefelammonium auf.

Eisen- oder Zinkblech schlägt das Antimon als schwarzes Pulver nieder; man kann dasselbe auf der Kohle vor dem Löthrohr zusammenschmelzen, und erhält hierbei ein Metallkorn, welches sich von dem in seinen Reactionen ähnlichen Zinn durch seine physikalischen Eigenschaften leicht unterscheiden lässt.

Legirungen des Antimons.

608b. Die Legirungen des Antimons mit Zinn zeichnen sich durch ihre silberweisse Farbe und grossen Glanz aus. Man verarbeitet sie zu verschiedenartigen Geräthschaften, z. B. Theekannen, Kaffeekannen u. s. w., meistens unter dem Namen Britannia-Metall. Gewöhnlich nimmt man 85 Thle. Zinn auf 15 Antimon, doch beträgt zuweilen der Gehalt an Antimon nur 9 Procent.

Die Buchdruckerlettern bestehen aus Antimon und Blei ihre Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel Pb_4Sb; sie enthalten nämlich:

Blei	76,2
Antimon	23,8
	100,0.

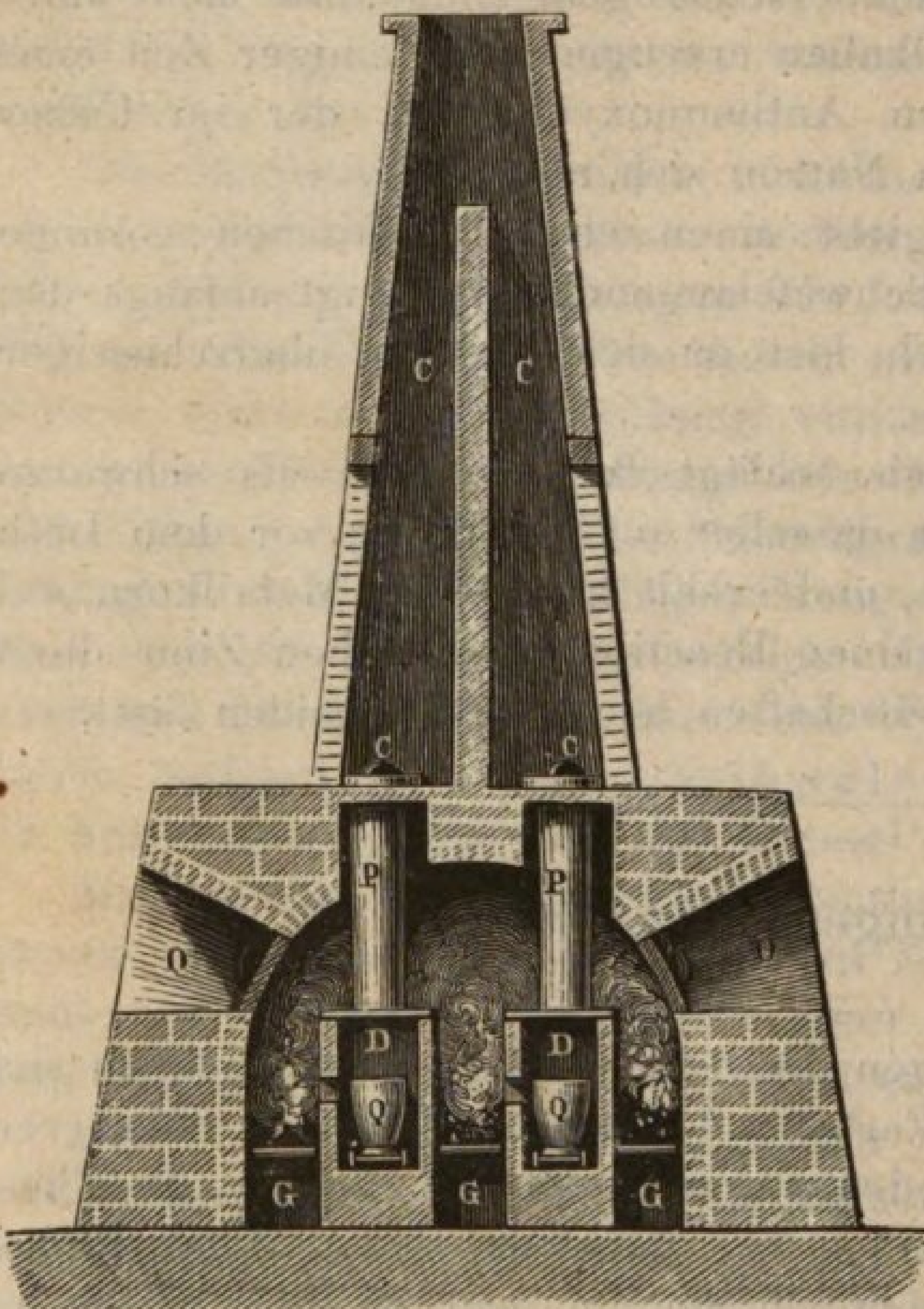
Zuweilen setzt man noch ein wenig Zinn hinzu.

Metallurgie des Antimons.

609. Das Antimon wird aus dem in ansehnlicher Menge an manchen Orten vorkommenden Grauspiessglanzerz gewonnen.

Man trennt zuerst das Schwefelantimon durch einfaches Ausschmelzen von dem beigemengten Gestein; das Schwefelantimon ist viel leichter schmelzbar als die Gangarten, und fliesst daher geschmolzen von ihnen ab. Das Product kommt als *Antimonium crudum* im Handel vor. Fig. 154 zeigt den hierzu angewendeten Ofen. Die grossen thönernen Röhren *P* haben am Boden eine Oeffnung, durch welche sie mit den Abtheilungen *D* in Verbindung stehen, worin die zur Aufsammlung des geschmolzenen Schwefelantimons bestimmten Thontiegel *Q* sich befinden. Die Röhren *P* werden durch die obere Oeffnung *C* gefüllt, die mit einem Deckel hierauf geschlossen wird. Auf dem Rost *G* verbrennt man leichtes Holz.

Fig. 154.



Um hieraus metallisches Antimon darzustellen, schlägt man zwei verschiedene Wege ein.

Erstes Verfahren. Man röstet das Schwefelantimon in Flammöfen, und verwandelt es dadurch in eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Die geröstete Masse wird gepulvert und mit einer Kohle gemengt, welche man mit einer starken Lösung von kohlensaurem Natron getränkt hat. Diese Mischung wird in Tiegeln geglüht; das Antimonoxyd geht hierbei in Antimon über, und ein Theil des Schwefelantimons wird durch das kohlensaure Natron in Antimonoxyd verwandelt, welches wieder durch die Kohle reducirt wird. Auf dem Boden des Tiegels sammelt sich der Antimonregulus an, und auf ihm schwimmt eine Schwefelantimon und Antimonoxyd enthaltende alkalische Schlacke.

Ein zweites Verfahren zur Gewinnung des Antimons aus

dem Schwefelantimon beruht auf der Zersetzung desselben durch Eisen in Schwefeleisen und Antimon. Man glüht Abfälle von Stabeisen in Tiegeln, schüttet 2- bis $2\frac{1}{2}$mal so viel Schwefelantimon hinzu und schmilzt das Ganze; das Antimon scheidet sich unten ab' und lässt sich leicht von der Decke von Schwefeleisen trennen. Der hierbei erhaltene Regulus ist eisenhaltig und muss mehrmals mit kohlensaurem Natron, anfangs unter Zusatz von wenig Schwefelantimon, umgeschmolzen werden, um ihm den Eisengehalt zu entziehen. Das so gereinigte Antimon ist auch frei von Arsen.

Kupfer.

Aequivalent: Cu = 31,7.

610. Das Kupfer war schon im grauen Alterthume bekannt. Es kommt zuweilen gediegen in der Natur vor, häufiger aber in Verbindung mit Metalloïden, wie mit Sauerstoff, Schwefel, Arsen. Auch finden sich einige Kupfersalze in der Natur, namentlich kohlensaure Salze.

Manche käufliche Kupfersorten sind fast ganz rein; das russische Kupfer enthält nur geringe Spuren von Eisen. Das gediegene Kupfer findet man zuweilen in kleinen regulären Octaëdern krystallisirt; man erhält dieselben auch beim langsamen Niederschlagen des Kupfers aus seinen Lösungen auf galvanischem Wege. Chemisch reines Kupfer stellt man durch Reduction des reinen glühenden Kupferoxyds im Wasserstoffstrom dar. Diese Reduction findet schon unterhalb der Glühhitze statt; das Metall wird hierbei als rothes Pulver erhalten, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Das Kupfer besitzt eine charakteristische rothe Farbe; in sehr dünnen Blättchen ist es mit grüner Farbe durchsichtig. Diese dünnen Blättchen erhält man bei der Reduction von Kupferoxyd oder besser von Chlorkupfer, in einer Glasröhre durch Wasserstoffgas, wobei an manchen Theilen der Röhre sich eine sehr dünne Schicht von metallischem Kupfer absetzt, welche in reflectirtem Licht roth, in durchfallendem Licht grün gefärbt erscheint.

Das Kupfer ist sehr dehnbar; es lässt sich zu dünnen Blätt-

chen ausschlagen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Es hat eine grosse Festigkeit, denn ein 2 Millimeter dicker Kupferdraht bricht erst unter einer Belastung von 140 Kilogrammen. Die Dichtigkeit des Kupfers schwankt, je nach der Behandlung desselben, zwischen 8,78 und 8,96. Beim Reiben nimmt es einen eigenthümlich unangenehmen Geruch an; auch besitzt es einen besonderen Geschmack. Es schmilzt in der Rothglühhitze und giebt in der Weissglühhitze merkliche Dämpfe, welche an der Luft mit grüner Flamme verbrennen.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Kupfer an trockner Luft nicht; aber an feuchter Luft, besonders bei Gegenwart saurer Dämpfe überzieht es sich mit einer grünen, gewöhnlich Grünspan genannten Haut. Benetzt man eine Kupferplatte mit einer Säure und setzt sie hierauf der Luft aus, so verbindet sich der Sauerstoff mit dem Kupfer und bildet zuerst ein neutrales Salz, welches sich nach einiger Zeit in ein basisches Salz verwandelt. Ein Kupferblech oxydirt sich auch, wenn es mit Ammoniak benetzt ist, an der Luft. Verdünnte Kochsalzlösungen greifen das Kupfer rasch an, concentrirte weniger schnell. Das Kupfer zersetzt das Wasser in starker Weissglühhitze und macht Wasserstoff frei. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst feinzertheiltes Kupfer unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; das dichte Kupfer wird aber von Chlorwasserstoffsäure kaum angegriffen. Kupfer zersetzt das Wasser bei Gegenwart starker Säuren nicht; concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefeliger Säure auf. Es löst sich mit Leichtigkeit schon in der Kälte in Salpetersäure auf, selbst wenn diese sehr verdünnt ist.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

611. Genauer kennt man nur zwei Sauerstoffverbindungen des Kupfers:

1. das Kupferoxydul: Cu_2O, und
2. das Kupferoxyd: CuO;

wahrscheinlich giebt es noch höhere Oxydationsstufen desselben, deren Zusammensetzung man noch nicht kennt.

Das Kupferoxydul und das Kupferoxyd sind beide starke Basen, welche mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze liefern.

612. Kupferoxydul: Cu_2O. Das Kupferoxydul kommt in der Natur vor, und bildet bald schön rothe, zuweilen glasartige Massen, bald schöne, rothgefärbte Krystalle des regulären Systems. Die Mineralogen nennen es Rothkupfererz. Man kann das Kupferoxydul auf verschiedene Weise darstellen: 1. Durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Aeq. Kupferoxyd, CuO, mit 1 Aeq. feinzertheiltem Kupfer. Man glüht die Mischung in einem hessischen Tiegel und erhält bei starker Hitze eine zusammengesinterte Masse. 2. Durch Erhitzen von Halbchlorkupfer, Cu_2Cl, mit kohlensaurem Natron. Auch hierbei schmilzt man in einem Tiegel, und behandelt die Masse mit Wasser, worin das Chlornatrium sich löst, das Kupferoxydul als tiefrothes krystallinisches Pulver hinterbleibt. 3. Durch Zusatz von Kali und Zuckerlösung zu der Auflösung eines Kupferoxydsalzes, z. B. zu Kupfervitriol, und Erhitzen der klaren Lösung. Das Kupferoxydul scheidet sich hierbei in kleinen, lebhaft rothen Krystallen aus.

Kupferoxydulhydrat stellt man durch Fällen einer Lösung von Halb-Chlorkupfer mit Kalilauge dar, wobei ein gelbes Pulver sich abscheidet, welches aus der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt. Nach dem Trocknen im leeren Raum besitzt es die Formel $4 Cu_2O + HO$. Das Kupferoxydulhydrat löst sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche schnell aus der Luft Sauerstoff anzieht und sich schön blau färbt.

Das Kupferoxydul ertheilt Glasflüssen, beim Zusammenschmelzen beider, eine schöne rothe Farbe. Beim Erhitzen mit concentrirten Säuren zersetzt es sich meistens in Kupferoxyd, welches sich löst, und in niederfallendes Kupfer.

613. Kupferoxyd: CuO. Das Kupfer überzieht sich beim Erhitzen an der Luft gewöhnlich zuerst auf der Oberfläche mit Kupferoxydul, und dieses verwandelt sich später in schwarzes Kupferoxyd, CuO. Man stellt häufig das Kupferoxyd durch Glühen von Kupferdrehspänen an der Luft dar. Leichter erhält man es aber durch Zersetzung von salpetersaurem Kupferoxyd beim Glühen; so dargestellt, bildet es ein schwarzes Pulver, welches begierig Wasserdampf aus der Luft anzieht.

Giesst man Kalilauge in die Lösung eines Kupferoxydsalzes, so entsteht ein blaugrauer Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welches sein Wasser leicht verliert. Schon beim Erhitzen des Niederschlags mit der Flüssigkeit, woraus er sich abgeschieden hat, verwandelt er sich in ein schwarzes Pulver von Kupferoxyd. Das Kupferoxydhydrat löst sich in Ammoniak zu einer tief blau gefärbten Flüssigkeit auf.

Kupferoxydulsalze.

614. Man stellt die Kupferoxydulsalze meistens durch Auflösen von Kupferoxydul in Säuren dar, wobei man zu beobachten hat, dass im concentrirten Zustande starke Säuren das Kupferoxydul unter Abscheidung von metallischem Kupfer in Kupferoxyd verwandeln, welches sich in der Säure löst.

Die löslichen Kupferoxydulsalze geben farblose Lösungen, welche durch Alkalien mit orangegelber Farbe gefällt werden. Ammoniak giebt anfangs denselben Niederschlag, aber ein Ueberschuss davon löst ihn wieder zu einer farblosen, an der Luft schnell sich blau färbenden Flüssigkeit auf. Durch Schwefelwasserstoff werden diese Salze schwarz gefärbt; diese Reactionen lassen sich leicht am Halb-Chlorkupfer nachweisen.

Kupferoxydsalze.

615. Man stellt die Kupferoxydsalze durch Auflösen von Kupferoxyd, besser noch von Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd in Säuren dar; sie sind in wasserhaltigem Zustande blau oder grün gefärbt, wasserfrei aber schmutzig weiss, im Falle die Säure selbst keine eigenthümliche Farbe besitzt. Die Lösungen dieser Salze sind ebenfalls blau oder grün und zeigen folgende Reactionen:

Kali- oder Natronlauge giebt einen graublauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welcher beim Kochen der Flüssigkeit schwarz oder braunschwarz wird. Derselbe verschwindet auf Zusatz einer grösseren Menge von Kali nicht, und nur in sehr concentrirter Kalilauge löst sich ein wenig davon unter blauer Färbung der Flüssigkeit auf. Enthält die Kupferlösung gleichzeitig organische Stoffe, wie Weinsäure oder Zucker, so entsteht beim Zusatz von überschüssiger Kalilauge eine tiefblaue Flüssigkeit.

Ammoniak bewirkt einen grünlichen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak leicht mit tiefblauer Farbe löst, wobei ein lösliches Doppelsalz von Kupferoxyd und Ammoniak entsteht. Aus dieser Lösung wird durch Kali Kupferoxydhydrat gefällt.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarze, in überschüssigem Schwefelammonium unlösliche Niederschläge.

Ferrocyankalium bewirkt in den Lösungen der Kupferoxydsalze einen braunrothen Niederschlag, der in sehr verdünnter Lösung eine Purpurfarbe annimmt. Diese Reaction ist sehr empfindlich, und gestattet die Nachweisung der geringsten Menge von Kupferoxyd in einer Lösung.

Eisen und Zink fällen metallisches Kupfer als braunes Pulver, das unter dem Polirstahl den Metallglanz und die gewöhnliche Farbe des Kupfers annimmt.

Das Kupferoxyd färbt Borax oder andere Glasflüsse bläulichgrün; erhitzt man das Glas aber in der Reductionsflamme des Löthrohrs, so färbt es sich braunroth, indem das Kupferoxyd in Kupferoxydul übergeht.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

616. Dieses Salz kommt unter dem Namen Kupfervitriol im Handel vor; gewöhnlich enthält es mehr oder weniger viel schwefelsaures Eisenoxydul. In reinem Zustande erhält man das schwefelsaure Kupferoxyd durch Auflösen einer guten Kupfersorte in kochender Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt worden ist. Das Kupfer löst sich unter Entwickelung von schwefeliger Säure auf; man verdampft zur Trockne und setzt zuletzt ein paar Tropfen concentrirter Salpetersäure zu, durch welche das Eisen in Eisenoxyd übergeführt wird. Beim Wiederauflösen in Wasser bleibt das meiste Eisen als basisch schwefelsaures Eisenoxyd zurück; kocht man ferner die Lösung mit ein wenig Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd, so werden die letzten Spuren von Eisenoxyd gefällt, und aus der Flüssigkeit krystallisirt reines schwefelsaures Kupferoxyd.

Das schwefelsaure Kupferoxyd löst sich in 4 Thln. kaltem und in 2 Thln. kochendem Wasser auf. Es krystallisirt bei der gewöhnlichen Temperatur in schön blauen triklinometrischen Krystallen von der Zusammensetzung: $CuO \,.\, SO_3 + 5HO$.

Beim Erhitzen verliert das schwefelsaure Kupferoxyd leicht 4 Aeq. Krystallwasser, aber das fünfte wird mit grösserer Kraft zurückgehalten. In sehr starker Hitze wird es vollständig in zurückbleibendes Kupferoxyd und entweichende schwefelige Säure und Sauerstoff zersetzt.

Der Kupfervitriol wird in den Fabriken auf verschiedene Weise dargestellt; eine gewisse Menge davon wird in den Kupferhütten gewonnen, indem die Kupfererze geröstet und hierauf

mit Wasser befeuchtet werden, wobei schwefelsaures Kupferoxyd und Eisenoxyd sich lösen. Diese beiden Salze werden durch Krystallisation getrennt, aber der so gewonnene Kupfervitriol enthält immer viel schwefelsaures Eisenoxydul.

Viel schwefelsaures Kupferoxyd wird auch aus dem Kupferblech, den durch das Meerwasser unbrauchbaren Beschlägen der Schiffe dargestellt; man erhitzt sie in einem Flammofen zum Glühen, und bringt hierauf Schwefel in den Ofen, nachdem man vorher alle Oeffnungen des Ofens verschlossen hat. Die Oberfläche der Kupferbleche wird stark angegriffen, weil sich viel Halb-Schwefelkupfer (Cu_2S) bildet, welches hierauf durch Rösten an der Luft in basisch schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird, wobei ein Theil des Schwefels stets in der Form von schwefeliger Säure entweicht. Das geröstete Kupferblech wird in grosse Siedepfannen mit Wasser, welches durch Schwefelsäure angesäuert ist, gebracht, worin schwefelsaures Kupferoxyd sich löst und durch Abdampfen daraus krystallisirt erhalten wird. Man wiederholt diese Operationen, bis die Kupferbleche vollständig verschwunden sind.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Ammoniak, so färbt sie sich dunkelblau, und scheidet beim Stehen grosse dunkelblaue Krystalle aus. Auch aus einer verdünnteren Lösung von Kupfervitriol, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt wurde, erhält man dieselben Krystalle auf Zusatz von Weingeist. Um grössere Krystalle darzustellen, bringt man die dunkelblaue Lösung in ein hohes Cylinderglas und lässt mittelst eines Glasstabes langsam den Weingeist auf die Oberfläche der Flüssigkeit fliessen, so dass zwei Schichten entstehen, die sich in der Ruhe allmälig mischen. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak hat die Formel $CuO . SO_3 + HO + 2NH_3$. Beim Erhitzen auf 150° verliert es Wasser und Ammoniak, während ein apfelgrünes Pulver hinterbleibt von der Formel $CuO . SO_3 + NH_3$. Man kann dasselbe als schwefelsaures Cuprammoniumoxyd betrachten, $NH_3CuO . SO_3$, d. h. als schwefelsaures Ammoniumoxyd, worin 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums durch 1 Aeq. Kupfer ersetzt ist.

Schwefeligsaures Kupferoxydoxydul.

616 b. Wenn man Kupferoxydhydrat mit wässeriger schwefeliger Säure übergiesst, so erhält man eine grüne Lösung, die beim Erwärmen rothe Krystalle von der Zusammensetzung $Cu_2O . CuO . 2SO_2 + 2HO$ abscheidet. Ein Theil des Kupfer-

oxyds wird nämlich durch die schwefelige Säure zu Kupferoxydul reducirt, welches mit einem anderen Theil schwefeligsaurem Kupferoxyd ein unlösliches Doppelsalz bildet.

Salpetersaures Kupferoxyd: $CuO \cdot NO_5$.

617. Dieses Salz wird durch Auflösen von Kupfer in verdünnter Salpetersäure dargestellt. Die Lösung scheidet beim Verdampfen schön blau gefärbte Krystalle ab, welche je nach der Temperatur, in welcher sie sich bildeten, 3 oder 6 Aeq. Wasser enthalten. Das salpetersaure Kupferoxyd wird in der Färberei angewendet.

Beim Erhitzen verwandelt sich das salpetersaure Kupferoxyd zuerst unter Verlust von Salpetersäure in grünes basisch salpetersaures Kupferoxyd, $4\,CuO \cdot NO_5$, und zersetzt sich in höherer Temperatur vollständig mit Hinterlassung von schwarzem Oxyd.

Kohlensaures Kupferoxyd.

618. Giesst man in die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eine Auflösung von kohlensaurem Alkali, so entsteht ein gallertartiger, hellblauer Niederschlag, der nach kurzer Zeit sich in ein grünes Pulver verwandelt. Die Zusammensetzung des grünen Niederschlags muss durch die Formel $2\,CuO \cdot CO_2 + HO$ dargestellt werden; der blaue gallertartige Niederschlag scheint nur durch einen grösseren Wassergehalt von ihm verschieden zu sein. Der Niederschlag verwandelt sich beim Kochen mit der Flüssigkeit in ein schwarzbraunes Pulver. Das grüne kohlensaure Kupferoxyd wird in der Oelmalerei unter dem Namen Mineralgrün angewendet.

In der Natur kommt dieselbe Verbindung in Gestalt grüner, häufig sehr dichter und ausgedehnter Massen vor; die Mineralogen nennen sie Malachit. Der Malachit findet sich in Sibirien in so grosser Menge, dass er als Kupfererz verwendet wird. Aus den schönsten Stücken verfertigt man Vasen, Säulenschafte, Tische und andere sehr kostbare Gegenstände.

Es kommt noch ein anderes wasserhaltiges, kohlensaures Kupferoxyd in schön blauen monoklinometrischen Krystallen in der Natur vor, welches nach der Formel $3\,CuO \cdot 2\,CO_2 + HO$ oder $2\,(CuO \cdot CO_2) + CuO \cdot HO$ zusammengesetzt ist. Das Mineral führt den Namen Kupferlasur. Es wird fein gepulvert, wodurch es eine hellblaue Farbe annimmt, als Bergblau in den Handel gebracht und namentlich zu der Darstellung

gefärbter Papiere verwendet. In England wird nach einem geheim gehaltenen Verfahren dieselbe Verbindung von schön blauer Farbe fabricirt.

Arsenigsaures Kupferoxyd.

619. Das arsenigsaure Kupferoxyd wird in der Oelmalerei unter dem Namen Scheel'sches Grün verwendet. Um es darzustellen, löst man 3 Kilogramm kohlensaures Kali und 1 Kilogramm arsenige Säure in 14 Liter Wasser auf, und giesst diese Flüssigkeit allmälig in eine kochend heisse Lösung von 3 Kilogramm schwefelsaurem Kupferoxyd in 40 Liter Wasser, welche dabei fortwährend umgerührt werden muss. Man kann verschiedene Abstufungen in der Farbe erhalten, wenn man die Menge der arsenigen Säure etwas verändert.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

620. Das Kupfer verbrennt unter lebhaftem Erglühen im Schwefeldampf zu Halb-Schwefelkupfer, Cu_2S, einer dem Kupferoxydul, Cu_2O, entsprechenden Verbindung. Diese Verbindung schmilzt leichter als das metallische Kupfer und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in den Kupferöfen findet man sie zuweilen in regulären Octaëdern krystallisirt. Man stellt diese Verbindung in den Laboratorien durch Erhitzen eines Gemenges von 3 Thln. Schwefel und 8 Thln. Kupferdrehspänen dar, doch muss man die Masse nach dem Schmelzen pulvern und abermals mit Schwefel erhitzen. Das Halb-Schwefelkupfer kommt in der Natur zuweilen in schönen rhombischen Krystallen, als Kupferglanz vor, und ist so weich, dass es sich mit dem Messer schneiden lässt.

Das dem Kupferoxyd entsprechende Einfach-Schwefelkupfer, CuS, kann nur auf nassem Wege, durch Zersetzung eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, dargestellt werden. Man erhält hierbei ein schwarzes, an der Luft schnell sich veränderndes Pulver, welches bei den Analysen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen werden muss. Beim Erhitzen verliert es leicht die Hälfte seines Schwefels und geht in Halb-Schwefelkupfer über.

In der Natur kommt das Halb-Schwefelkupfer, Cu_2S, auch mit verschiedenen Mengen von Schwefeleisen, Fe_2S_3, verbunden vor, und führt je nach seinen äusseren Eigenschaften, die wieder von der Zusammensetzung abhängen, die Namen Kupferkies, oder Buntkupfererz. Dies sind insofern sehr wichtige Kupfererze, als sie häufig vorkommen, und aus ihnen die grösste Menge des Kupfers gewonnen wird.

Der messinggelbe Kupferkies krystallisirt gewöhnlich in Tetraëdern, und ist nach der Formel $Cu_2S + Fe_2S_3$ zusammengesetzt. Das tombackfarbige Buntkupfererz krystallisirt gleichfalls im regulären System; man giebt ihm die Formel $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$.

Man kennt einige Verbindungen von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd (Oxysulfurete). Fällt man eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von Kupferoxydsalzen durch Schwefelnatrium bei 75 bis 78°, so besteht der schwarze Niederschlag aus $5\,CuS + CuO$; bei der Behandlung von metallischem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure hinterbleibt ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung $CuS + CuO$.

Verbindungen des Kupfers mit Chlor und Jod.

621. Es giebt zwei Verbindungen des Kupfers mit Chlor; die eine, das Halb-Chlorkupfer, Cu_2Cl (Kupferchlorür), entspricht dem Kupferoxydul, die zweite, das Einfach-Chlorkupfer, $CuCl$ (Kupferchlorid), entspricht dem Kupferoxyd.

Das Halb-Chlorkupfer, Cu_2Cl, stellt man durch Kochen einer Lösung von Einfach-Chlorkupfer mit feinzertheiltem metallischem Kupfer dar. Die grüne Farbe der Flüssigkeit geht dabei anfangs in Braun über, und bald scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver, das Halb-Chlorkupfer, ab. Man kann auch aus dem Einfach-Chlorkupfer durch Erhitzen die Hälfte des Chlors austreiben, und dasselbe hierdurch in Halb-Chlorkupfer verwandeln. Endlich lässt sich das Einfach-Chlorkupfer noch durch Zusammenbringen mit Einfach-Chlorzinn in Halb-Chlorkupfer verwandeln. Die Zersetzung findet schon in der Kälte statt, nur muss man der Mischung beider Lösungen Chlorwasserstoffsäure zusetzen, um die Abscheidung von Zinnoxyd zu hindern. Das Halb-Chlorkupfer krystallisirt in Tetraëdern, die sich leicht durch Auflösen von Halb-Chlorkupfer in warmer Chlorwas-

serstoffsäure erhalten lassen, indem das beim Erkalten sich abscheidende Halb-Chlorkupfer krystallinische Form annimmt.

Das Halb-Chlorkupfer schmilzt bei 400° und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, aber es wird von Chlorwasserstoffsäure in grösserer Menge, und besonders leicht von Ammoniak aufgelöst. An der Luft erleidet es leicht eine Veränderung: es verwandelt sich in ein grünes Pulver, eine Verbindung von Kupferoxydhydrat und Einfach-Chlorkupfer. Die Eigenschaft dieses Körpers, Sauerstoff aufzunehmen, wendet man zuweilen zur Analyse der Luft an, und zwar namentlich die Auflösung desselben in Ammoniak.

Das Einfach-Chlorkupfer, CuCl, stellt man durch Auflösen von Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure oder von metallischem Kupfer in Königswasser dar. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten der gesättigten Lösung in langen, bläulich grünen Nadeln, von der Formel $CuCl + 2HO$.

Man stellt das Einfach-Chlorkupfer in wasserfreiem Zustande durch gelindes Erwärmen von Kupfer in überschüssigem Chlorgas dar, und erhält es hierbei als gelbbraunes Pulver, das beim Erhitzen zum Rothglühen die Hälfte seines Chlorgehalts verliert und sich in Halb-Chlorkupfer verwandelt. Das Einfach-Chlorkupfer löst sich leicht in Alkohol auf und ertheilt ihm die Eigenschaft, mit schöner grüner Flamme zu verbrennen.

Halb-Jodkupfer. Durch Jodkalium wird aus den Lösungen von Kupferoxydulsalzen ein weisser Niederschlag von Halb-Jodkupfer gefällt. Auch Kupferoxydsalze geben dieselbe Verbindung, wobei jedoch die Hälfte des Jods frei wird: $2(CuO . SO_3) + 2KJ = Cu_2J + J + 2(KO . SO_3)$. Enthält die Lösung gleichzeitig schwefelige Säure oder Eisenvitriol, so fällt alles Jod in Verbindung mit Kupfer nieder:

$$2(CuO . SO_3) + KJ + SO_2 = Cu_2J + KO . SO_3 + SO.$$

Legirungen.

Legirungen von Kupfer mit Zink.

622. Das reine Kupfer lässt sich nur schwierig giessen, weil es häufig Blasen einschliesst, wodurch der Guss missräth. Legirt man das Kupfer aber mit einer gewissen Menge von Zink, so

erhält man ein härteres, auf der Drehbank leicht zu bearbeitendes Metall, welches den oben erwähnten Nachtheil nicht zeigt. Durch die Verbindung des Kupfers mit Zink wird seine Farbe blasser, und bei gewissen Verhältnissen beider Metalle erhält man gelbe, dem Gold an Farbe ähnliche Legirungen. Enthält die Legirung noch mehr Zink, so wird die Farbe hellgelb, und bei vorherrschendem Zink endlich grauweiss. Diese Legirungen erhalten verschiedene Namen; am häufigsten wird in den Gewerben das Messing angewendet, welches aus $^2/_3$ Kupfer und $^1/_3$ Zink besteht. Es kommen aber noch andere Legirungen unter dem Namen Tomback, Mannheimer Gold, Similor u. s. w. vor, welche ausserdem häufig mehr oder weniger Zinn enthalten.

Das Tomback ist reicher an Kupfer als das Messing, es enthält gewöhnlich in 100 Thln. 85 Thle. Kupfer und 15 Thle. Zink. Zu dünnen Blättchen ausgeschlagen ist es das unächte Blattgold.

Das Messing wird durch directes Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink dargestellt.

Man setzt dem Messing häufig Blei oder Zinn in geringer Menge zu, wodurch es härter und leichter zu bearbeiten wird. Enthält das Messing kein Blei, so verstopft es leicht die kleinen Höhlungen der Feile, ein Missstand, welcher durch Zusatz von 1 bis 2 Proc. Blei aufgehoben wird.

Legirungen des Kupfers mit Zinn.

623. Kupfer und Zinn lassen sich in sehr verschiedenen Verhältnissen legiren, und geben hierdurch Veranlassung zu Metallgemischen, die durch ihre physikalischen Eigenschaften und ihr Aussehen sehr von einander abweichen. Durch Legirung mit Zinn erlangt das Kupfer eine grössere Härte. Die Waffen der Alten bestanden, bevor man den Stahl kennen lernte, aus Bronce, einem Gemisch von viel Kupfer und wenig Zinn.

Kupfer und Zinn vereinigen sich indessen schwierig, und ihre Verbindung ist niemals innig. Man braucht nur die Legirung allmälig und langsam bis zum Schmelzen zu erhitzen, um ein Ausschmelzen des Zinns zum grossen Theil zu bewirken. Auch beim langsamen Abkühlen der geschmolzenen Legirung findet eine solche Trennung statt, wodurch beim Giessen grosser Stücke eine bedeutende Schwierigkeit entsteht.

Man bezeichnet die Legirungen des Kupfers und Zinns mit verschiedenen Namen, je nach ihrer Zusammensetzung und ihrer Anwendung. Diese Namen sind Bronce, Kanonenmetall,

Glockenspeise, Spiegelmetall u. a. m. Alle diese Legirungen zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, nach dem langsamen Erkalten hart, zuweilen spröde zu sein, während sie weich und dehnbar sind, wenn man sie im glühendem Zustande durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abkühlt. In dieser Hinsicht verhalten sich diese Legirungen daher umgekehrt wie der Stahl (515.).

Erhält man die Legirungen von Kupfer und Zinn längere Zeit bei Luftzutritt im Schmelzen, so oxydirt sich das Zinn rascher als das Kupfer, und man kann daher durch hinreichend langes Rösten das Kupfer rein daraus abscheiden.

Folgendes sind die hauptsächlichsten Legirungen von Kupfer und Zinn:

Das Kanonenmetall besitzt in Frankreich folgende Zusammensetzung:

Kupfer	100	90,09
Zinn	11	9,91
	111	100,00.

Das Glockenmetall enthält:

Kupfer	78
Zinn	22
	100.

Das Metall der Cymbeln und Tam-Tams besteht aus:

Kupfer	80
Zinn	20
	100.

Das Spiegelmetall der Teleskope enthält:

Kupfer	67
Zinn	33
	100.

Die Bronce zu Medaillen hat nicht stets genau die nämliche Zusammensetzung; sie enthält gewöhnlich:

Kupfer	95
Zinn	5
Zink	einige Tausendstel.

Die zu Verzierungen verwendete Bronce enthält gewöhnlich mehr Zink.

Metallurgie des Kupfers.

624. Das Kupfer kommt, wie erwähnt, in der Natur besonders als Schwefelmetall vor, selten aber in reinem Zustande, sondern gewöhnlich mit Schwefeleisen in verschiedenem Verhältniss verbunden, als Kupferkies oder Buntkupfererz. Zuweilen findet man auch das Kupferoxydul oder Rothkupfererz, ein sehr reiches Erz in grösseren Massen, namentlich in Peru und Chili.

Die Erze, welche das Kupfer als Oxydul oder kohlensaures Salz enthalten, gestatten zur Gewinnung des Kupfers ein sehr einfaches Verfahren. Man braucht sie nur in Berührung mit Kohle und mehr oder weniger kieselsäurereicher Schlacke in Schachtöfen zu schmelzen, und erhält sogleich unreines Kupfer, welches Schwarzkupfer genannt wird, und das nach einfacher Reinigung käufliches Kupfer liefert.

Die schwefelhaltigen Kupfererze müssen dagegen einer zusammengesetzteren Behandlung unterworfen werden, bevor sie metallisches Kupfer liefern. Man röstet sie zuerst wiederholt, um eine grössere oder kleinere Menge von Schwefelmetall in Metalloxyd zu verwandeln, und schmilzt das geröstete Erz in Schachtöfen, oder auch in Flammöfen unter Zusatz von Schlacken oder anderen Flussmitteln, wenn das Erz nicht selbst hinreichend kieselsaure Salze enthält. Das Kupfer besitzt grössere Verwandtschaft zum Schwefel als das Eisen, aber dieses Metall hat dagegen grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff, besonders bei Gegenwart von Kieselsäure. Das während des Röstens gebildete Kupferoxyd geht daher bei dem Schmelzprocess ganz in Schwefelkupfer über, indem es dem vorhandenen Schwefeleisen den Schwefel entzieht. Es entsteht eine Schlacke, welche den grössten Theil des Eisens als kieselsaures Eisenoxydul enthält, und unter dieser sammelt sich eine Masse, der sogenannte Kupferstein, an, worin alles Schwefelkupfer, nebst einem Theil des ursprünglich vorhanden gewesenen Schwefeleisens, enthalten ist. Dieser Kupferstein ist daher eigentlich ein neues Kupfererz, nur weit reichhaltiger als der angewendete Kupferkies. Der Kupferstein wird neuen Röstungen unterworfen, bis ein grosser Theil des Schwefelkupfers in Kupferoxyd verwandelt ist, und zuletzt mit kieselsäurereichen Schlacken, häufig unter Zusatz kupferoxydhaltiger Erze, wenn solche vorhanden sind,

geschmolzen. Hierbei entsteht eine neue Schlacke, in welcher ein grosser Theil des in dem ersten Kupferstein vorhandenen Eisens enthalten ist, und ein zweiter Kupferstein, welcher abermals kupferreicher ist, als der erste Stein. Man wiederholt dieses Verfahren, bis man zuletzt ein unreines Kupfer, das Schwarzkupfer, einen letzten Stein, Dünnstein genannt, und eisenhaltige Schlacken erhält. Der Dünnstein wird in ähnlicher Weise, wie die vorhergehenden Steine geröstet und auch aus ihm Schwarzkupfer gewonnen, welches einer weiteren Reinigung unterliegt.

Das Schwarzkupfer enthält noch Schwefel und fremde Metalle, namentlich Eisen, und es muss hiervon befreit oder gar gemacht werden. Man schmilzt es, und leitet auf das geschmolzene Metall einen Luftstrom, in welchem die fremden Stoffe, welche verbrennlicher sind als Kupfer, sich zuerst oxydiren; der Schwefel entweicht als schwefelige Säure; die Oxyde der fremden Metalle und auch etwas Kupferoxydul, dessen Bildung sich nicht vermeiden lässt, gehen in die Schlacke. Man hört mit der Operation auf, sobald das Kupfer hinreichend rein geworden ist.

Uran.

Aequivalent: U = 60,0.

625. Das Uran*) gehört zu den selten vorkommenden Metallen; die Pechblende ist Uranoxydoxydul, der Uranglimmer phosphorsaures Uranoxyd-Kupferoxyd; in geringen Mengen findet es sich als ein Bestandtheil mehrerer seltenen Mineralien (Euxenit, Yttrotantalit).

Man stellt das Metall durch Glühen von Chloruran mit Kalium dar, und erhält es nach dem Waschen mit Wasser theils als schwarzes Pulver, theils in silberglänzenden Blättern. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es; in verdünnten Säuren löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Uranoxydulsalzen auf.

*) Das Uran wurde von Klaproth 1789 als eigenthümliches Metall unterschieden, doch stellte es erst Péligot 1841 in metallischem Zustande dar.

Verbindungen des Urans mit Sauerstoff.

626. Das Uran bildet mit dem Sauerstoff zwei bestimmte Oxyde:

1. Uranoxydul, UO.
2. Uranoxyd, U_2O_3.

Ausserdem kennt man Verbindungen beider Oxyde.

Das Uranoxydul hinterbleibt beim Glühen von oxalsaurem Uranoxyd bei abgehaltener Luft als ein rothes, metallglänzendes Krystallpulver von 10,15 specif. Gewicht. Dasselbe wird auch durch Glühen der sauerstoffreicheren Oxyde im Wasserstoffgas erhalten. Durch Fällen der Lösung von Einfach-Chloruran mit Ammoniak scheidet sich das Uranoxydulhydrat in braunen Flocken aus, die beim Kochen mit Wasser schwarz werden. Das geglühte Uranoxydul löst sich in verdünnten Säuren nicht auf, während das Uranoxydulhydrat leicht mit grüner Farbe gelöst wird.

Das Uranoxydhydrat scheidet sich aus den Lösungen des oxalsauren Uranoxyds im Sonnenlicht als ein gelber Niederschlag ab, der beim vorsichtigen Erwärmen auf 300° das Wasser verliert, während in höherer Temperatur zugleich Sauerstoff entweicht, so dass grünes Uranoxydoxydul, U_3O_4, hinterbleibt. Dasselbe Oxydoxydul findet sich in der Natur als Pechblende in unreinem Zustande.

Uranoxydulsalze.

627. Man kann dieselben durch Auflösen von Uranoxydulhydrat in den betreffenden Säuren darstellen. Sie werden durch Oxydationsmittel, selbst durch den Sauerstoff der Luft in Oxydsalze übergeführt. Alkalien fällen aus ihnen braunes Uranoxydulhydrat; Schwefelwasserstoff fällt ihre Lösungen nicht, aber Schwefelammonium bringt einen schwarzen Niederschlag hervor. Das Einfach-Chloruran giebt in concentrirter Lösung mit Schwefelsäure versetzt grüne Krystalle von schwefelsaurem Uranoxydul.

Uranoxydsalze.

628. Die Uranoxydsalze werden durch Oxydation der Uranoxydulsalze oder durch Auflösen von Uranoxydhydrat in Säuren erhalten. Sie sind gelb gefärbt, meist in Wasser löslich, von herbem Geschmack. Die neutralen Salze enthalten auf 3 Aeq. Sauerstoff des Oxyds 1 Aeq. Säure. Durch Schwefelwasserstoff oder die Einwirkung vieler organischen Stoffe im Sonnenlicht werden sie zu Uranoxydulsalzen reducirt.

Mit den Alkalien geben ihre Lösungen gelbe Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind, aber stets Verbindungen von Uranoxyd mit dem vorhandenen Alkali enthalten. Auch mit kohlensaurem Kali entsteht ein im Ueberschuss von kohlensaurem Kali löslicher gelber Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd-Kali. In gleicher Weise verhält sich das kohlensaure Ammoniak. Schwefelammonium erzeugt in den Lösungen einen braunen Niederschlag.

Das salpetersaure Uranoxyd wird leicht aus der Pechblende durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten. Man dampft die zuerst erhaltene Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Wasser; die Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle des Salzes, die man durch Auflösen in Aether und Verdunsten der Lösung an der Luft rein erhält. Die schön gelben Krystalle, $U_2O_3 . NO_5 + 6HO$, erscheinen in gewissen Richtungen betrachtet grün. Ihre Lösung scheidet auf Zusatz von Oxalsäure ein gelbes Krystallpulver von oxalsaurem Uranoxyd, $U_2O_3 . C_2O_3 + 3HO$, ab.

Das Uranoxyd färbt Glasflüsse beim Schmelzen gelb, mit grünem Reflex. Man wendet es daher bei der Glasmalerei an. Im Reductionsfeuer wird das Glas grün gefärbt.

Verbindungen des Urans mit Chlor.

629. Das Einfach-Chloruran, UCl, wird durch Glühen einer Mischung von Uranoxyd und Kohle im Chlorgas in glänzenden octaëdrischen Krystallen von dunkelgrüner Farbe erhalten, die in der Glühhitze sich verflüchtigen. Beim Erhitzen von

Uranoxydul im Chlorgas entsteht ein gelbes, leicht schmelzbares Krystallpulver von Uranoxychlorür, U_2O_2Cl, das in Wasser leicht löslich ist. Durch Kalium wird dieser Verbindung nur das Chlor entzogen, so dass Uranoxydul hinterbleibt.

Einige Chemiker betrachten hiernach das Uranoxychlorür als die Chlorverbindung von (U_2O_2), eines zusammengesetzten Stoffes, welcher wie ein Metall mit Chlor sich vereinigt und daher den Namen Uranyl erhalten hat. Das Uranoxyd, U_2O_3, lässt sich als die Sauerstoffverbindung desselben Uranyls ansehen $(U_2O_2)O$, und es fällt durch diese Annahme das ungewöhnliche Verhältniss zwischen dem Sauerstoffgehalt des Uranoxyds und dem der Säure in den neutralen Uranoxydsalzen weg, insofern das Uranyloxyd nur 1 Aeq. Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthält, und daher mit 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Schwefelsäure neutrale Salze bilden muss.

Titan.

Aequivalent: Ti = 25,2.

630. Das Titan *) kommt in der Natur mit Sauerstoff verbunden in verschiedenen Mineralien vor. Der Rutil, Anatas und Brookit sind fast reine Titansäure und das Titaneisen enthält neben wechselnden Mengen von Eisen Titan und Sauerstoff. Ueberhaupt scheint das Eisen in der Natur häufig von Titan begleitet zu sein.

Man gewinnt das Titan in metallischem Zustand durch Glühen von Fluortitan-Kalium mit Kalium im Platintiegel und Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser als ein dunkelgraues schweres Pulver. Es zersetzt das Wasser schon bei 100° und löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff leicht auf.

631. Man kennt nur eine Verbindung desselben mit Sauerstoff genauer, nämlich die Titansäure, TiO_2, obwohl es wahrscheinlich auch ein Titanoxydul, TiO, und ein Sesquioxyd, Ti_2O_3, giebt.

*) Das Titan wurde 1791 von Gregor entdeckt; doch lehrte erst Klaproth seine chemischen Verhältnisse genauer kennen.

Die Titansäure ist trimorph. Als Rutil krystallisirt sie quadratisch in der Form des Zinnsteins und hat ein specif. Gewicht von 4,25. Der Anatas krystallisirt zwar auch in Formen des quadratischen Systems, die sich jedoch nicht auf die des Rutils zurückführen lassen; sein specif. Gewicht ist 3,9. Der Brookit endlich bildet rhombische Krystalle von 4,14 specif. Gewicht.

Das metallische Titan verbrennt an der Luft unter Funkensprühen zu Titansäure. Man stellt die reine Titansäure am besten aus Rutil dar. Man schmilzt denselben feingepulvert mit dem dreifachen Gewicht kohlensaurem Kali zusammen und behandelt die kalte Masse mit Wasser, wobei saures titansaures Kali hinterbleibt, das man in kalter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, und erhitzt sie zum Kochen, so scheidet sich die Titansäure ab, die man mit kochendem salmiakhaltigem Wasser auswäscht. Sie enthält gewöhnlich noch Eisen beigemengt, das man durch nochmaliges Lösen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, Verdünnen mit Wasser und Erhitzen zum Kochen entfernen kann. Die Titansäure scheidet sich hierbei als weisses Pulver ab, das bei jedesmaligem Glühen eine gelbe Farbe annimmt, aber nicht schmilzt. Die nicht geglühte Titansäure löst sich selbst in concentrirter Salzsäure nur schwierig auf, die geglühte dagegen gar nicht. Beide lassen sich aber in Lösung erhalten, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Schwefelsäure zum Theil verdampft ist, und den Rückstand vorsichtig, unter Vermeidung von Erhitzung, mit kaltem Wasser vermischt. Versetzt man die so erhaltene klare Lösung mit Kalilauge, so scheidet sich Titansäurehydrat, $2\,TiO_2 + HO$, in weissen Flocken ab, die selbst von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure leicht gelöst werden. Auch durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird die in Säuren unlösliche Titansäure löslich gemacht, so dass sie sich auf Zusatz von kaltem Wasser löst; alle diese Lösungen scheiden aber beim Kochen die gelöste Titansäure ab.

Durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien wird die Titansäure aus diesen Lösungen gefällt, ohne dass ein Ueberschuss von Alkali bemerkliche Mengen auflöst. Auch Schwefelammonium scheidet aus den sauren Lösungen die Titansäure völlig ab. Enthält die Lösung nicht flüchtige organische Stoffe, besonders Weinsäure, so scheiden Alkalien oder Schwefelammonium keinen Niederschlag ab. Da Eisensalze durch Schwefelammonium auch bei Gegenwart von Weinsäure gefällt werden, so kann man dies

als ein Mittel anwenden, Titansäure von Eisen völlig zu befreien.

Durch Zusatz von metallischem Zink erleidet die saure Lösung der Titansäure eine auffallende Farbenveränderung. Unter Entwickelung von Wasserstoffgas färbt sie sich blau, bleibt aber anfangs klar, und erst nach einiger Zeit scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Derselbe ist wahrscheinlich Titansesquioxyd, Ti_2O_3. Dasselbe Oxyd erhält man durch Glühen von Titansäure im Wasserstoffstrom als schwarzes Pulver.

Die Titansäure verbindet sich mit dem Kali beim Schmelzen mit Kalihydrat zu einer in Wasser löslichen stark alkalischen Verbindung. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali treibt sie 1 Aeq. Kohlensäure aus und die Verbindung erstarrt beim Erkalten zu einer gelben faserigen Masse. Durch Wasser wird sie zersetzt, indem wenig titansaures Kali mit überschüssigem Kali sich löst, bleibt saures titansaures Kali ungelöst zurück.

Behandelt man das titansaure Kali mit Fluorwasserstoff, so löst es sich beim Kochen auf und beim Erkalten krystallisirt Fluortitankalium. Durch Kochen der Lösung desselben mit Ammoniak fällt alle Titansäure nieder.

Das in der Natur vorkommende Titaneisen zeigt sehr wechselnde Zusammensetzung. Es krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, isomorph mit Eisenglanz. Eisen, Titan und Sauerstoff sind darin stets in dem Verhältniss enthalten, dass Fe_2O_3 und Ti_2O_3 sich berechnen lassen. Man nimmt daher an, dass Titansesquioxyd und Eisenoxyd isomorph seien, so dass beide in verschiedenen Verhältnissen zusammen krystallisiren können. Kocht man feingepulvertes Titaneisen mit concentrirter Salzsäure, so reducirt das Titansesquioxyd einen Theil des Eisenoxyds zu Oxydul und verwandelt sich in Titansäure.

Auch manche Magneteisenerze enthalten Titan. Der monoklinometrisch krystallisirte Titanit (Sphen) enthält Kalk, Kieselsäure und Titansäure.

Verbindungen des Titans mit Chlor.

632. Genauer bekannt ist nur das Zweifach-Chlortitan, $TiCl_2$, welches beim Glühen einer Mischung von Titansäure und Kohle im Chlorstrom als wasserhelle schwere Flüssigkeit über-

destillirt. Es kocht bei 135° und verbreitet an der Luft weisse saure Nebel. Mit wenig Wasser bildet es ein krystallinisches Hydrat, das sich in mehr Wasser löst.

Das Zweifach-Chlortitan absorbirt Ammoniakgas unter starker Wärmeentwickelung und verwandelt sich in ein braunrothes Pulver, $2\,NH_3 \,.\, TiCl_2$, welches an feuchter Luft weiss wird und zerfliesst.

Stickstofftitan.

633. Erhitzt man das braune Titanchlorid-Ammoniak (am besten in einer Glasröhre, während trocknes Ammoniak durchgeleitet wird) zum Glühen, so hinterbleibt Stickstofftitan, Ti_3N_2, in kupferrothen, metallglänzenden Blättchen.

Aehnlich gefärbte, in Formen des regulären Systems (Würfeln) krystallisirte metallglänzende Massen findet man zuweilen in Eisen-Hohöfen abgesetzt oder den Schlacken beigemengt. Man hat die Krystalle früher für metallisches Titan gehalten, während später ein Gehalt von Kohlenstoff (3,8 Proc.) und Stickstoff (18 Proc.) in ihnen entdeckt wurde. Man hält sie daher für eine Verbindung von Cyantitan und Stickstofftitan, $TiC_2N + 3\,(Ti_3N)$. Säuren, selbst concentrirte Schwefelsäure oder Königswasser, lösen sie nicht auf; bei der Behandlung derselben mit Chlorgas entsteht Chlortitan und Chlorcyan.

Wolfram.

Aequivalent: $W = 92{,}0$.

634. Das Wolfram*) findet sich in einigen Mineralien als Wolframsäure in Verbindung mit Basen. Der Tungstein ist wolframsaurer Kalk, und das Wolfram genannte Mineral enthält Wolframsäure, Eisenoxydul und Manganoxydul.

*) Scheele entdeckte 1781 die Wolframsäure (die zu Ehren des berühmten Chemikers auch Scheelsäure genannt wird); die Brüder de Luyart stellten zuerst das Metall dar.

Das Metall lässt sich durch Reduction der Wolframsäure beim heftigen Glühen mit Kohle oder Wasserstoff gewinnen. Es ist ein stahlfarbenes, hartes und sprödes Metall, von etwa 17,4 specif. Gewicht, welches in den Oefen kaum zu schmelzen ist.

635. Das Wolfram oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, aber beim Glühen verbrennt es zu Wolframsäure, WO_3. Auch von Salpetersäure wird es zu Wolframsäure oxydirt. Ausser dieser Säure kennt man noch zwei niedere Oxyde des Metalls.

Zur Darstellung der Wolframsäure behandelt man feingepulvertes Wolfram-Mineral mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche Eisenoxydul und Manganoxydul unter Ausscheidung von Wolframsäure löst, und setzt dabei zeitweise etwas Salpetersäure zu. Der ausgewaschene Rückstand giebt an wässeriges Ammoniak Wolframsäure ab, und beim Eindampfen der Lösung krystallisirt wolframsaures Ammoniak. Beim Glühen der Krystalle an der Luft bleibt die Wolframsäure in gelben Stücken von der Gestalt der angewendeten Krystalle zurück, die bei jedesmaligem Erhitzen sich dunkelgelb färben.

Die Wolframsäure bildet mit den Alkalien lösliche farblose Salze von bitterem metallischem Geschmack. Ihre Lösungen lassen auf Zusatz stärkerer Säuren die Wolframsäure fast vollständig als weisses Pulver fallen, welches neben Wolframsäure einen Theil der angewendeten Mineralsäure enthält, beim Kochen in der Flüssigkeit aber gelb wird. Stellt man in die Flüssigkeit, worin der Niederschlag fein zertheilt ist, eine Zinkstange, so erhält man eine schön blau gefärbte Lösung, indem ein Theil der Wolframsäure durch das Zink zu Wolframoxyd reducirt wird, welches sich mit einem anderen Theil Wolframsäure zu wolframsaurem Wolframoxyd vereinigt. Auch andere reducirend wirkende Substanzen, z. B. Einfach-Chlorzinn, färben die aus den Lösungen der wolframsauren Alkalien durch überschüssige Chlorwasserstoffsäure gefällte Wolframsäure blau. Die Wolframsäure schmilzt mit Phosphorsalz in der äusseren Flamme des Löthrohrs zu einem farblosen Glas, das in der inneren Flamme, leichter auf Zusatz von metallischem Zinn, sich blau färbt.

636. Das Wolfram bildet mit Chlor zwei bestimmte Verbindungen: Zweifach-Chlorwolfram, WCl_2, und Dreifach-Chlorwolfram, WCl_3. Beim Erhitzen im Chlorgas verbrennt das Wolfram mit dunkelrothem Licht, wobei Krystalle von Zweifach-Chlorwolfram in dunkelrothen Nadeln sublimiren. Sie schmelzen leicht und kochen hierauf unter Entwickelung rother Dämpfe. Wasser

zersetzt es unter Abscheidung von violett-braunem Oxyd. Ueberschüssiges Chlor verwandelt sie in Dreifach-Chlorwolfram, das in dunkelrothen Nadeln sublimirt und durch Wasser in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird.

637. Löst man Wolframsäure in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auf, so fällt auf Zusatz von Säuren Dreifach-Schwefelwolfram, WS_3, als schwarzbraunes Pulver nieder. Das Schwefelwolfram ist eine Sulfosäure, welche mit den Schwefelalkalimetallen lösliche Sulfosalze bildet, die durch Abdampfen in gelbrothen Krystallen erhalten werden.

Die wolframsauren Alkalisalze lassen sich durch Auflösen von Wolframsäure in Alkalihydraten oder kohlensauren Alkalien und Eindampfen der Lösungen in Krystallen erhalten. Durch Schmelzen von Wolframsäure mit kohlensauren Alkalien kann man Salze darstellen, welche 4 oder 5 Aeq. Wolframsäure auf 1 Aeq. Alkali enthalten.

Molybdän.

Aequivalent: Mo = 47,1.

638. Das Molybdän*) kommt als ein Bestandtheil weniger Mineralien in der Natur vor. Am häufigsten von ihnen ist das früher mit Graphit verwechselte Schwefelmolybdän (Molybdänglanz), sowie das molybdänsaure Bleioxyd (Gelbbleierz).

Das Metall lässt sich aus den Oxyden des Molybdäns leicht sowohl durch Kohle als durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reduciren. Das in der Weissglühhitze geschmolzene Metall ist silberweiss, stark glänzend, hart und etwas dehnbar. Specif. Gewicht 7,5. Es verliert den Metallglanz an der Luft nach wenigen Tagen und verbrennnt beim Glühen an der Luft unter Ausstossung eines Rauchs, der sich zu kleinen Krystallen von Molybdänsäure verdichtet. Verdünnte Schwefelsäure greift das Metall nicht an, aber in Salpetersäure oder kochendem Schwefelsäurehydrat löst es sich auf.

*) Scheele entdeckte 1778 die Molybdänsäure.

639. Es bildet mit Sauerstoff drei eigenthümliche Oxyde:

1. Molybdänoxydul, $Mo\,O$;
2. Molybdänoxyd, $Mo\,O_2$;
3. Molybdänsäure, $Mo\,O_3$.

Das Molybdänoxydul wird durch Reduction der Molybdänsäure mittelst leicht oxydirbarer Metalle erhalten. Digerirt man geglühte Molybdänsäure mit metallischem Zink und Chlorwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich in ein schwarzes Pulver von Molybdänoxydul. Auch in der Lösung der Molybdänsäure in Salzsäure wird diese durch Zink in Molybdänoxydul verwandelt, welches gelöst bleibt und durch Zusatz von Ammoniak als schwarzes Molybdänoxydulhydrat gefällt wird. Das wasserfreie Oxydul löst sich nicht in Säuren, das Hydrat nur schwierig zu schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeiten.

Das Molybdänoxydul verglimmt beim Erhitzen an der Luft zu braunschwarzem Molybdänoxyd, $Mo\,O_2$. Dasselbe Oxyd hinterbleibt beim heftigen Glühen von molybdänsaurem Ammoniak in krystallinischen kupferfarbigen Schuppen. In Verbindung mit Wasser erhält man das Molybdänoxyd durch Fällen des Zweifach-Chlormolybdäns mit Ammoniak als ein rostbraunes Pulver. Das geglühte Oxyd löst sich nicht in verdünnten Säuren; das Hydrat wird davon zu rothbraunen Flüssigkeiten gelöst.

Die Molybdänsäure lässt sich durch Auflösen von Molybdän in überschüssiger Salpetersäure und Eindampfen der Lösung zur Trockne erhalten. Gewöhnlich stellt man sie durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak in einem offenen Tiegel dar, wobei das Ammoniak entweicht und die Molybdänsäure in zarten weissen Blättchen hinterbleibt, die bei jedesmaligem Erhitzen gelb werden. Sie schmilzt in der Glühhitze und verflüchtigt sich in offenen Gefässen als weisser Rauch, der an kalte Gegenstände Krystallnadeln von Molybdänsäure absetzt. Die Molybdänsäure ist in Wasser nur wenig löslich, doch röthet sie Lackmus; auch in Säuren löst sich die geglühte Säure wenig auf, die nicht erhitzte ist aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. In ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird die Molybdänsäure durch Reductionsmittel leicht in niedere Oxyde verwandelt; metallisches Zink oder Zinn färbt sie erst blau, eine Farbe, die einer Verbindung der Säure mit Oxyd zukommt (molybdänsaures Molybdänoxyd), dann grün, und zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxydul nieder.

Die Molybdänsäure bildet mit den Basen bestimmte, meist krystallisirbare Salze. Aus den kohlensauren Alkalien treibt

sie beim Kochen Kohlensäure aus und bildet lösliche, farblose oder gelbe Salze; mit den übrigen Metalloxyden bildet sie unlösliche oder schwerlösliche Salze.

Das molybdänsaure Ammoniak wird leicht durch Behandeln des gerösteten Schwefelmolybdäns mit wässerigem Ammoniak in Lösung erhalten; beim Abdampfen der Lösung entweicht ein Theil des Ammoniaks, und es krystallisirt beim Erkalten zweifach-molybdänsaures Ammoniak in grossen, meistens farblosen und durchsichtigen Säulen. Unter gewissen Umständen erhält man jedoch hierbei auch dreifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd, $3(NH_4O)MoO_3$, oder Gemenge beider Salze.

Die Lösung von molybdänsaurem Ammoniak giebt auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, einen Niederschlag, der von mehr Säure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Setzt man derselben nur wenig Phosphorsäure zu, so färbt sie sich gelb und es scheidet sich, besonders rasch beim Erwärmen, ein gelbes Krystallpulver ab, welches Molybdänsäure, Ammoniak und die ganze Menge der zugesetzten Phosphorsäure enthält. In Ammoniak ist der Niederschlag leicht löslich. Man wendet dieses Verhalten als Reaction auf geringe Mengen von Phosphorsäure in sauren Lösungen an.

Auch mit den übrigen Alkalien bildet die Molybdänsäure verschiedenartig zusammengesetzte Salze, die auf 1 Aeq. Basis bis 5 Aeq. Molybdänsäure enthalten können; am leichtesten erhält man das dreifach-saure Salz krystallisirt.

Das molybdänsaure Bleioxyd, $PbO . MoO_3$, kommt in der Natur als Gelbbleierz in quadratischen Krystallen vor. Durch wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure lässt es sich völlig zersetzen; nachdem man das salpetersaure Bleioxyd mit Wasser ausgezogen hat, löst man die Molybdänsäure in Ammoniak auf und erhält durch Eindampfen das Ammoniaksalz krystallisirt. Zweckmässiger zersetzt man jedoch das Bleisalz durch concentrirte Schwefelsäure.

Verbindungen des Molybdäns mit Chlor.

640. Erhitzt man gelinde Molybdän in Chlorgas, so zeigt sich eine Feuererscheinung und es bildet sich Zweifach-Chlormolybdän, das sich als dunkelrother Dampf verflüchtigt und

in schwarzgrauen, metallglänzenden Krystallen wieder verdichtet. Es schmilzt und sublimirt leicht; in Wasser löst es sich unter heftiger Wärmeentwickelung.

Leitet man über Molybdänoxyd trocknes Chlorgas, so sublimiren gelbweisse, zarte Krystallschuppen, die Molybdän, Chlor und Sauerstoff in dem Verhältniss MoO_2Cl enthalten und daher Chlormolybdänsäure genannt werden können. Man kann dieselben auch als Verbindung von Molybdänsäure mit Dreifach-Chlormolybdän, $2MoO_3 + MoCl_3$, ansehen. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich.

Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel.

641. Das Zweifach-Schwefelmolybdän, MoS_2, findet sich als Molybdänglanz (Wasserblei) in hexagonalen Krystallen, von bleigelber Farbe, die weich und etwas biegsam sind und sich fettig anfühlen. Es entsteht auch beim Glühen der schwefelreicheren Molybdänverbindungen.

Das Dreifach-Schwefelmolybdän, MoS_3, ist eine Sulfosäure, die in Verbindung mit Sulfobasen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die concentrirte Lösung neutraler molybdänsaurer Alkalien entsteht, z. B. $KO . MoO_3 + 4HS = KS . MoS_3 + HO$. Auf Zusatz eines Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure wird das Schwefelkalium zerlegt, und das Dreifach-Schwefelmolybdän scheidet sich als rothbraunes Pulver ab.

Man kennt auch noch ein Vierfach-Schwefelmolybdän, MoS_4.

Quecksilber.

Aequivalent: $Hg = 100{,}0$.

642. Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall. In Temperaturen unter -40^0 ist es fest, und zeigt sich alsdann als ein weisses, stark glänzendes, dem Silber ähnlich aussehendes Metall. Das feste Quecksilber

ist dehnbar und lässt sich mit dem Hammer leicht platt schlagen; man kann daraus Medaillen prägen. In der Polarzone ist die Temperatur der Luft häufig so niedrig, dass das Quecksilber gefriert, aber auch bei uns kann man das Quecksilber in einer Kältemischung frieren lassen, wozu man am besten ein Gemenge von fester Kohlensäure mit Aether (189.), oder auch eine Mischung von gestossenem Eis und krystallisirtem Chlorcalcium anwendet (301.).

Das specif. Gewicht des festen Quecksilbers wurde bei einer wenig unter dessen Schmelzpunkt liegenden Temperatur zu 14,4 gefunden; das specif. Gewicht des flüssigen Quecksilbers beträgt 13,596 bei 0°. Ein Raumtheil Quecksilber dehnt sich beim Erwärmen von 0° auf 100° um 0,018153 Raumtheile, oder um $\frac{1}{5508}$ für jeden Thermometergrad aus. Es siedet bei 350°; die Dichtigkeit seines Dampfes ist 6,976. Das Quecksilber giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe aus, aber die Spannkraft derselben ist zu gering, als dass man sie genau messen könnte. Die Verflüchtigung von Quecksilber lässt sich aber leicht nachweisen, wenn man in einer etwas Quecksilber enthaltenden Flasche ein Goldblättchen aufhängt. Nach einiger Zeit ist dasselbe weiss geworden, und hat sich mit einer dünnen Schicht von Quecksilber bekleidet. Die in dem oberen Theil der Barometer sich verdichtenden Quecksilberkügelchen weisen auch die Verflüchtigung von Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nach. Bei 100° beträgt die Spannkraft des Quecksilberdampfes etwa $\frac{1}{4}$ Millimeter. Beim Kochen von Wasser mit Quecksilber geht eine ansehnliche Menge von Quecksilber mit den Wasserdämpfen fort und lässt sich mit ihnen verdichten.

Das reine Quecksilber benetzt weder Glas noch Porcellan, sondern fliesst glatt darüber, ohne eine Spur zu hinterlassen; enthält es aber fremde Metalle oder auch Quecksilberoxyd, so adhärirt es merklich an Glas, und wenn es dann über eine Glasplatte fliesst, so bildet es nicht Kugeln, sondern längliche, thränenförmige Tropfen, welche eine feine, graue Haut auf dem Glas hinterlassen. Man sagt alsdann, das Quecksilber zieht einen Schweif.

Man reinigt das Quecksilber durch Destillation; doch wird eine nicht ganz unbedeutende Menge der fremden Metalle hierbei mit übergerissen, so dass man nicht hoffen darf, das Quecksilber durch diese einzige Operation rein zu erhalten. Man bringt das destillirte Quecksilber in eine Porcellanschale, übergiesst es darin mit Salpetersäure, die man mit ihrem doppelten

Volum Wasser verdünnt hat, und erwärmt auf 50—60°. Es bildet sich salpetersaures Quecksilberoxydul, welches, sowie die freie Salpetersäure, auf die fremden Stoffe oxydirend einwirkt, so dass diese sich in der sauren Flüssigkeit auflösen. Auch das bei der Destillation durch den Sauerstoff der Luft entstandene Quecksilberoxyd löst sich in der Flüssigkeit auf. Man lässt die Säure wenigstens 24 Stunden lang, unter wiederholtem Schütteln, mit dem Quecksilber in Berührung und erwärmt endlich gelinde, bis das Wasser verdampft ist. Das Quecksilber überzieht sich hierbei mit einer Krystallkruste hauptsächlich von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche man wegnimmt. Man wäscht das Quecksilber zuerst mit viel Wasser ab, trocknet es hierauf mit Fliesspapier und zuletzt unter einer Glocke neben gebranntem Kalk.

Der Quecksilberdampf äussert eine schädliche Wirkung auf den thierischen Organismus, und die Arbeiter, welche beständig mit diesem Metall umgehen, oder den Dämpfen desselben häufig ausgesetzt sind, sind dem Speichelfluss in hohem Grade unterworfen.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift das Quecksilber selbst beim Sieden nicht merklich an, eben so wenig wie verdünnte Schwefelsäure. Die concentrirte Schwefelsäure verwandelt es dagegen in der Hitze leicht, unter Entwickelung von schwefeliger Säure, in schwefelsaures Quecksilberoxydul.

Salpetersäure greift auch in verdünntem Zustande das Quecksilber leicht an, wobei Stickstoffoxyd entweicht.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

643. Es giebt zwei Oxydationsstufen des Quecksilbers: das Quecksilberoxydul, Hg_2O, und das Quecksilberoxyd, HgO.

Das Quecksilberoxydul, Hg_2O, ist eine für sich wenig beständige Verbindung, welche aber mit den Säuren wohl charakterisirte und leicht krystallisirbare Salze bildet. Fällt man das salpetersaure Quecksilberoxydul mit Kali, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Quecksilberoxydul, der leicht freiwillig in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zerfällt. Man braucht den Niederschlag nur einige Zeit lang in einem

Mörser zu reiben, um metallische Kugeln von Quecksilber zu erhalten. Diese Zersetzung findet noch weit leichter bei 100°, oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss des Sonnenlichtes statt.

Das **Quecksilberoxyd**, HgO, bildet sich durch directe Vereinigung von Quecksilber mit Sauerstoff, wenn man Quecksilber längere Zeit unter Zutritt von Luft erhitzt; aber die Vereinigung geht nur sehr langsam vor sich, und man erhält daher auf diese Weise nur sehr wenig Quecksilberoxyd. In früheren Zeiten stellte man das Quecksilberoxyd häufiger auf diesem Wege dar: man erhitzte nämlich das Quecksilber in einem Kolben mit sehr langem Halse monatelang ununterbrochen zum Kochen. Jetzt stellt man das Quecksilberoxyd gewöhnlich durch Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder -Oxyd in mässiger Hitze dar. Die kleinen Krystalle des salpetersauren Quecksilberoxyduls geben hierbei ein krystallinisches, glänzend rothes Quecksilberoxyd, das Pulver derselben liefert dagegen ein orangegelbes, mattes Pulver.

Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Kali, so erhält man einen gelben Niederschlag von wasserfreiem Quecksilberoxyd.

Quecksilberoxydulsalze.

644. Man stellt das salpetersaure Quecksilberoxydul durch Auflösen von Quecksilber in kalter und verdünnter Salpetersäure dar, wobei man nur Sorge zu tragen hat, dass Quecksilber im Ueberfluss vorhanden ist. Das schwefelsaure Quecksilberoxydul erhält man beim Erhitzen von überschüssigem Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure. Andere Quecksilberoxydulsalze werden durch doppelte Zersetzung dargestellt.

Das Quecksilberoxydul vereinigt sich häufig mit einer Säure in mehreren Verhältnissen. Die neutralen Salze sind farblos, wenn die Säure selbst keine Farbe besitzt, die basischen dagegen sind meistens gelb gefärbt; die meisten neutralen Salze sind in Wasser löslich, aber einige werden durch Wasser zerlegt; es scheidet sich ein unlösliches basisches Salz ab, und ein saures Salz bleibt gelöst. Die Quecksilberoxydulsalze kann man an folgenden Eigenschaften erkennen.

Kaustische Alkalien und Ammoniak geben einen schwarzen, in überschüssigem Alkali unlöslichen Niederschlag, welcher beim gelinden Erwärmen kleine metallische Quecksilberkugeln hervortreten lässt. Reibt man denselben auf einem reinen Kupferblech, so wird dieses durch Aufnahme von Quecksilber weiss. Kohlensaure Alkalien geben einen schmutzig gelben Niederschlag, der bald schwarz wird.

Ferrocyankalium bewirkt eine weisse Fällung. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium geben einen schwarzen, in überschüssigem Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag.

Durch Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetalle wird aus Quecksilberoxydullösungen ein weisser, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslicher Niederschlag von Halb-Chlorquecksilber (Hg_2Cl) gefällt.

Jodkalium giebt einen grünlich gelben, in überschüssigem Jodkalium löslichen Niederschlag.

Durch metallisches Eisen, Zink oder Kupfer wird das Quecksilber aus seinen Lösungen abgeschieden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

645. Die Salpetersäure bildet mit dem Quecksilberoxydul mehrere Salze. Uebergiesst man Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure und lässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich rhombische Tafeln des monoklinometrischen Systems ($Hg_2O . NO_5 + 2HO$) aus. Erwärmt man die Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber, so krystallisiren beim Erkalten basische Salze in wasserhellen Säulen, die je nach den Umständen die Zusammensetzung $4Hg_2O . 3NO_5 + HO$, oder $5Hg_2O . 3NO_5 + 2HO$ haben können. Sie färben sich beim Waschen mit Wasser gelb, und hinterlassen halb-salpetersaures Quecksilberoxydul: $2Hg_2O . NO_5 + HO$.

646. Das chromsaure Quecksilberoxydul, $Hg_2O . CrO_3$, fällt durch Vermischen der Lösungen von chromsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul als ein rothes Pulver nieder, welches sich beim Kochen mit Salpetersäure in Krystalle verwandelt.

Quecksilberoxydsalze.

647. Die neutralen Quecksilberoxydsalze sind farblos, die basischen gelb gefärbt. Ihre Lösungen zeigen folgende Reactionen.

Im Ueberschuss angewendete Kali- und Natronlauge fällt aus ihnen gelbes Quecksilberoxyd; Ammoniak giebt mit den meisten Quecksilberoxydsalzen einen weissen stickstoffhaltigen Niederschlag.

Kohlensaures Kali giebt einen rothbraunen, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag. Kohlensaures Ammoniak bewirkt im Allgemeinen eine weisse Fällung.

Schwefelwasserstoff bewirkt, in geringer Menge zugesetzt, einen weissen Niederschlag, eine Doppelverbindung von Schwefelquecksilber mit dem vorhandenen Quecksilberoxydsalz. Fügt man aber hierauf mehr Schwefelwasserstoff zu, so ändert der Niederschlag seine Farbe, und geht durch Gelb und Braun allmälig in schwarzes Schwefelquecksilber, HgS, über. In der nämlichen Weise wie Schwefelwasserstoff verhält sich auch Schwefelammonium.

Ferrocyankalium giebt einen weissen, bei längerem Stehen an der Luft blau werdenden Niederschlag; das zu Anfang niederfallende Ferrocyanquecksilber zerfällt nämlich in Berlinerblau und in sich lösendes Cyanquecksilber.

Jodkalium giebt einen schön rothen Niederschlag, der sowohl in überschüssigem Jodkalium, als auch in überschüssigem Quecksilberoxydsalz löslich ist.

Durch Chlorwasserstoffsäure oder lösliche Chlormetalle werden die Lösungen der Quecksilberoxydsalze nicht gefällt; hierdurch lassen die Quecksilberoxydsalze sich leicht von den Quecksilberoxydulsalzen unterscheiden. Um zu sehen, ob eine Lösung gleichzeitig Quecksilberoxyd und Oxydul enthält, setzt man zuerst Chlorwasserstoffsäure zu, fällt hierdurch sämmtliches Oxydul als Halb-Chlorquecksilber, während alles Oxyd gelöst bleibt. Erhält man daher in der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Kali eine gelbe, oder durch Jodkalium eine rothe Fällung, so ist auch Quecksilberoxydsalz vorhanden.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

648. Das salpetersaure Quecksilberoxyd stellt man durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger erhitzter Salpeter-

säure dar, wobei man die Flüssigkeit so lange kocht, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Die concentrirte Lösung giebt, wenn sie auf — 15° erkältet wird, grosse farblose rhombische Krystalle: $HgO . NO_5 + 8 HO$. Diese schmelzen bei + 6°,6 zu einer Flüssigkeit, aus welcher bald farblose Krystalle eines basischen Salzes $2 HgO . NO_5 + 3 HO$ sich abscheiden. Dampft man die Lösung von Quecksilber in Salpetersäure stark ein, so scheiden sich wasserhelle Krystalle von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd, $2 HgO . NO_5 + 2 HO$, aus. Letztere Krystalle werden beim Waschen mit Wasser in ein gelbes Salz ($3 HgO . NO_5 + HO$) verwandelt.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

649. Man stellt das schwefelsaure Quecksilberoxyd durch Erhitzen von metallischem Quecksilber mit überschüssiger Schwefelsäure dar, und erhält hierbei eine weisse, undurchsichtige Masse. Es ist nothwendig, so stark zu erhitzen, dass sich reichlich Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln, weil man sonst das Quecksilberoxydsalz mit Quecksilberoxydulsalz vermengt erhalten würde. In chemischen Fabriken wird dieses Salz oft bereitet, weil es zur Darstellung des Einfach-Chlorquecksilbers, $HgCl$, angewendet wird. Bei der Behandlung mit viel Wasser wird es in ein gelbes basisches Salz, drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd, $3 HgO . SO_3$, und in eine Lösung eines sauren Salzes verwandelt. Das gelbe unlösliche Salz, welches hierbei erhalten wird, findet in der Medicin unter dem Namen Mineralischer Turbith Anwendung.

Chromsaures Quecksilberoxyd.

650. Man erhält dieses Salz durch Eingiessen von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine Lösung von einfach-chromsaurem Kali in Gestalt eines ziegelrothen Pulvers.

Stickstoffquecksilber.

651. Erhitzt man durch Kali gefälltes und gut getrocknetes Quecksilberoxyd in einem Strom trocknen Ammoniakgases auf 150°, so verwandelt sich dasselbe in ein rothbraunes Pulver von Stickstoffquecksilber, Hg_3N, dem man durch verdünnte Salpe-

tersäure beigemengtes Quecksilber entzieht. Beim starken Erhitzen verpufft es unter Lichterscheinung fast so heftig wie Jodstickstoff. Auch durch heftigen Stoss explodirt es.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel.

652. Leitet man durch die Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Halb-Schwefelquecksilber, Hg_2S, entsprechend dem Quecksilberoxydul; beim Erwärmen mit der Flüssigkeit verändert sich dieser Niederschlag schnell in ein Gemenge von Einfach-Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber.

Ein Strom von Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung eines Quecksilberoxydsalzes zuerst einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Einfach-Schwefelquecksilber mit dem angewendeten Quecksilberoxydsalz. Aus einer Lösung von Einfach-Chlorquecksilber wird durch wenig Schwefelwasserstoff ein weisses Pulver gefällt, welches nach der Formel $2HgS + HgCl$ zusammengesetzt ist. Der in salpetersaurem Quecksilberoxyd entstehende Niederschlag hat die Formel $2HgS + HgO . NO_5$. Fährt man aber mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist, so ändert der Niederschlag seine Farbe in Schwarz um und verwandelt sich in Einfach-Schwefelquecksilber. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Einfach-Schwefelquecksilber unzersetzt, und man erhält einen rothen, krystallinisch faserigen Sublimat von der nämlichen Zusammensetzung. Dies ist der sogenannte Zinnober. Man kann den Zinnober auch dadurch darstellen, dass man 4 Thle. Schwefel und 25 Thle. Quecksilber längere Zeit zusammenreibt, wobei anfangs amorphes, schwarzes Schwefelquecksilber erhalten wird, das in der Medicin unter dem Namen Quecksilbermohr Anwendung findet. Durch Sublimation erhält man hieraus rothen Zinnober. Durchscheinende, carminrothe, hexagonale Krystalle. Specif. Gewicht 8,1. Der Zinnober kommt auch natürlich und zwar meistens in compacten, dunkelrothen Massen vor; zuweilen findet man einzelne durchsichtige carminrothe Krystalle. Aus ihm wird der grösste Theil des Quecksilbers gewonnen.

Das Schwefelquecksilber, HgS, zeigt zuweilen eine schönere

rothe Farbe von mehr Feuer, als der sublimirte Zinnober, und wird daher in der Oelmalerei besonders vorgezogen. Man stellt ihn auf nassem Weg durch Einwirkung von Mehrfach-Schwefelalkalimetallen auf schwarzes Schwefelquecksilber dar. Man reibt in einem Mörser, während 2 oder 3 Stunden, 300 Thle. Quecksilber mit 114 Thln. Schwefel zusammen, und setzt hierauf 75 Thle. Kalihydrat und 400 Thle. Wasser zu, hält das Ganze bei einer Temperatur von etwa 45° und rührt von Zeit zu Zeit um. Der schwarze Niederschlag wird nach kurzer Zeit roth, und wenn er die gehörige Färbung erreicht hat, wäscht man ihn rasch mit warmem Wasser ab. Wenn man das Schwefelalkali noch länger einwirken lassen wollte, würde der Farbenton wieder brauner werden. Man erhält auch einen schön gefärbten Zinnober, wenn man feingepulverten gewöhnlichen Zinnober bei etwa 50° längere Zeit mit einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium in Berührung lässt.

Der Zinnober lässt sich bei Luftzutritt leicht rösten: es entweicht schwefelige Säure, und metallisches Quecksilber destillirt über. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle wird er leicht zersetzt. Er wird weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von Salpetersäure angegriffen, aber Königswasser löst ihn leicht auf.

Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Jod und Cyan.

653. Es giebt zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor.

1. Das Halb-Chlorquecksilber, Hg_2Cl, auch Calomel genannt;
2. das Einfach-Chlorquecksilber, HgCl, gewöhnlich Sublimat genannt.

Das Halb-Chlorquecksilber (Quecksilberchlorür) stellt man durch Vermischen einer verdünnten Kochsalzlösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul dar, wobei der Calomel sich in Gestalt eines weissen Pulvers niederschlägt. Man erhält dieselbe Verbindung auch durch Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Einfach-Chlorquecksilber, und vermischt in dieser Absicht 4 Thle. Sublimat innig mit 4 Thln.

Quecksilber, unter Zusatz von etwas Alkohol, um das Stauben zu verhüten. Das Gemenge erhitzt man in einem grossen Arzneiglas, das man in ein Sandbad stellt. Der Calomel sublimirt und verdichtet sich in dem oberen Theil der Flasche. Da das hierbei erhaltene Product Einfach-Chlorquecksilber beigemengt enthalten kann, so ist es nothwendig, es fein zu pulvern und so lange mit kochendem Wasser zu behandeln, bis das Filtrat weder von Kali noch von Schwefelwasserstoff getrübt wird. In den chemischen Fabriken stellt man den Calomel durch Erhitzen von schwefelsaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalz dar, oder man nimmt vielmehr, da die Darstellung von reinem schwefelsaurem Quecksilberoxydul Schwierigkeiten darbietet, ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, metallischem Quecksilber und Kochsalz. Man nimmt 16 Thle. Quecksilber, theilt dasselbe in zwei gleiche Theile, verwandelt den einen Theil in schwefelsaures Quecksilberoxyd (649.), und vermischt dasselbe innig mit dem zweiten Theil; diese Mischung wird mit 3 Thln. Kochsalz zusammengerieben und der Sublimation unterworfen. Die Zersetzung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$HgO . SO_3 + Hg + NaCl = Hg_2Cl + NaO . SO_3.$$

Der in den Apotheken vorräthige Calomel muss feingepulvert sein, weil es alsdann leichter ist, ihn vollständig vom Einfach-Chlorquecksilber zu befreien, welches letztere eine sehr giftige Wirkung auf den thierischen Organismus ausübt.

Auf nassem Weg erhält man das Halb-Chlorquecksilber krystallisirt, wenn man in eine Lösung von Einfach-Chlorquecksilber schwefelige Säure leitet und die Flüssigkeit erwärmt, wobei perlmutterglänzende Blättchen sich abscheiden.

Der Calomel ist nur äusserst wenig in Wasser löslich; eine Lösung von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure in 250000 Thln. Wasser wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul noch merklich getrübt.

Der Calomel wird in der Medicin als ein kräftiges Heilmittel häufig angewendet.

654. Einfach-Chlorquecksilber, HgCl. Man kann diese Verbindung durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser, wenn dieses überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthält, darstellen. Man reinigt die zuerst gebildeten Krystalle durch Auflösen in kochendem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten wieder in Krystallnadeln abscheiden. Im Grossen bereitet man den Sublimat durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz in einer Retorte oder einer Glas-

flasche, die man im Sandbad erhitzt; das Einfach-Chlorquecksilber sublimirt in die kälteren Theile des Glases. Man muss diese Operation unter einem gut ziehenden Rauchfang vornehmen, weil die Dämpfe des Sublimats sehr giftig auf den Organismus wirken. Gewöhnlich enthält das schwefelsaure Quecksilberoxyd etwas Quecksilberoxydulsalz, und dieses würde beim Erhitzen mit Kochsalz Calomel liefern; man vermeidet dies durch Zusatz von wenig Manganhyperoxyd zu der Mischung. Der Sublimat schmilzt in einer weit unter dem Sublimationspunkte desselben liegenden Temperatur, und wenn man daher zuletzt das Feuer verstärkt, so erleidet das schon sublimirte Chlorquecksilber eine beginnende Schmelzung und wird dadurch dichter. Nach dem Erkalten zerschlägt man das Glasgefäss und erhält hierdurch einen Kuchen von Sublimat.

Das Einfach-Chlorquecksilber ist farblos, von 5,4 specif. Gewicht. Es schmilzt bei etwa 265°, siedet gegen 295°. Sein Dampf ist farblos, von 9,42 Dichtigkeit.

Der Sublimat löst sich in 16 Thln. kaltem und in 3 Thln. kochendem Wasser auf; in Alkohol ist er leichter löslich und bedarf zur Lösung nur $2\frac{1}{3}$ Thl. kalten und $1\frac{1}{2}$ Thl. kochenden Alkohol. Auch in Aether ist er leicht löslich, und zwar in 3 Thln. kaltem Aether.

Das Einfach-Chlorquecksilber löst sich in wässeriger Chlorwasserstoffsäure, namentlich in der Wärme, in reichlicher Menge auf, so dass die Lösung beim Erkalten gesteht.

Der Sublimat wird in dem Laboratorium häufig zur Darstellung anderer Chlormetalle angewendet; wir haben (565.) gesehen, dass man durch Destillation von 5 Thln. Sublimat mit 1 Thl. Zinnfeile Zweifach-Chlorzinn darstellt. Mehrere Stoffe entziehen ihm auch auf nassem Wege einen Theil seines Chlors und verwandeln ihn in Halb-Chlorquecksilber; diese Zersetzungen finden besonders im Sonnenlicht statt.

Der Sublimat wird in der Medicin zuweilen angewendet, bedarf aber wegen seiner giftigen Wirkung einer vorsichtigen Behandlung. Man hat ihn mit grossem Erfolg zum Schutze des Holzes gegen Fäulniss und gegen Insectenfrass benutzt. Zur Vertreibung der Wanzen aus dem Holz der Betten bestreicht man es mit einer verdünnten Sublimatlösung; anatomische Präparate, oder überhaupt die Gegenstände in naturhistorischen Sammlungen, werden durch Befeuchten mit Sublimatlösung vor der raschen Zerstörung geschützt.

Ammoniak bewirkt in der Lösung des Sublimats einen weissen

Niederschlag, der eine veränderliche Zusammensetzung besitzt. Fällt man eine Sublimatlösung durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Ammoniak, so fällt ein weisses leichtes Pulver nieder, das beim Erhitzen nicht schmilzt (unschmelzbarer weisser Präcipitat). Seiner Zusammensetzung, $NHg.H_2Cl$, zufolge, kann es mit Chlorammonium verglichen werden, nur enthält es statt 2 Aeq. Wasserstoff 2 Aeq. Quecksilber.

Der officinelle weisse Präcipitat wird durch Zusatz von kohlensaurem Kali zu der Mischung der Lösungen gleicher Theile Sublimat und Salmiak als ein weisses Pulver erhalten, das beim Erhitzen zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt (schmelzbarer Präcipitat). Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $NHgH_2Cl$ ausgedrückt, die gleichfalls derjenigen des Chlorammoniums entspricht, wenn man darin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Quecksilber ersetzt denkt.

Verbindungen des Quecksilbers mit Jod.

655. Beim Vermischen der Lösungen von Einfach-Chlorquecksilber und Jodkalium entsteht ein anfangs gelber, sehr schnell roth werdender Niederschlag von Einfach-Jodquecksilber, HgJ. Diese Verbindung wird von einer warmen Jodkaliumlösung in reichlicher Menge aufgenommen, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Einfach-Jodquecksilbers wieder in schönen rothen Krystallen (Quadratoctaëdern) ab. Beim Erhitzen verändert das rothe Jodquecksilber seine Farbe und wird gelb gefärbt; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit und sublimirt in schönen gelben rhombischen Krystallen. Berührt man einen solchen Krystall mit einer Nadel, so wird er augenblicklich roth, und die rothe Färbung theilt sich allmälig der ganzen Masse mit. Es erfolgt hierbei nicht nur eine Veränderung in der Färbung, sondern auch in der Krystallform, denn die beiden isomeren Modificationen des Einfach-Jodquecksilbers besitzen verschiedene Krystallgestalten.

Das Halb-Jodquecksilber, Hg_2J, wird als ein schmutzig grüner Niederschlag aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Zusatz von Jodkalium erhalten. Beim schnellen Erhitzen kann man es ohne Veränderung sublimiren, aber wenn es längere Zeit einer mässigen Hitze ausgesetzt wird, zersetzt es sich in Einfach-Jodquecksilber und metallisches Quecksilber.

Cyanquecksilber: HgCy.

656. Es giebt nur eine einzige Verbindung des Quecksilbers

mit Cyan, welche dem Quecksilberoxyd entsprechend zusammengesetzt ist. Man stellt dieselbe durch Auflösen von Quecksilberoxyd in verdünnter Cyanwasserstoffsäure dar, oder auch durch Kochen von 2 Thln. Berlinerblau mit 1 Thl. Quecksilberoxyd und 8 Thln. Wasser. Aus der kochend filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse, prismatische Krystalle von wasserfreiem Cyanquecksilber ab, deren Formel $HgCy = HgC_2N$ ist. Bei der letzteren Bereitungsweise enthält die Flüssigkeit häufig etwas Eisen gelöst, was man durch Kochen mit etwas Quecksilberoxyd fällen kann. Man kann auch das Cyanquecksilber durch Kochen von 2 Thln. Ferrocyankalium mit 3 Thln. schwefelsaurem Quecksilberoxyd und 15 bis 20 Thln. Wasser darstellen. Beim Erkalten krystallisirt aus der Flüssigkeit Cyanquecksilber.

Quecksilberlegirungen oder Amalgame.

657. Das Quecksilber verbindet sich mit sehr vielen Metallen zu den sogenannten Amalgamen, die bei vorherrschendem Quecksilber flüssig, bei geringerem Gehalt daran fest sind. Schon die Gegenwart einer sehr kleinen Menge eines fremden Metalls reicht aus, um die flüssige Beschaffenheit des Quecksilbers, sowie seine anderen physikalischen Eigenschaften bedeutend zu verändern.

Die Amalgame können zum Theil unmittelbar durch Zusammenbringen der Metalle mit Quecksilber dargestellt werden (Silber, Gold, Kupfer, Blei u. a.), wobei man das nicht in Verbindung getretene Quecksilber durch Handschuhleder abpresst, und durch starkes Auspressen des Rückstandes das freie Quecksilber möglichst zu entfernen sucht. Andere Metalle (z. B. Eisen), welche sich mit Quecksilber nicht amalgamiren, erhält man durch Einbringen von Kaliumamalgam in neutrale Metalllösungen (z. B. Eisenvitriollösung) oder durch Elektrolyse, wobei Quecksilber den negativen Pol bildet.

Das Quecksilber verbindet sich mit Kalium und Natrium unter Wärmeentwickelung zu halbflüssigen Amalgamen, welche Wasser zersetzen. Die Amalgame des Bleis und Zinns besitzen eine, je nach dem Verhältniss der Metalle wechselnde Consistenz. Macht man diese Amalgame durch Erwärmen flüssig, und lässt sie hierauf langsam erkalten, so scheiden sich Krystalle eines

festen Amalgames ab, worin Quecksilber und Zinn oder Blei in äquivalenten Verhältnissen zusammen verbunden sind. In der Natur kommt ein Silberamalgam in Krystallen vor. In der Hitze werden die Amalgame zersetzt, und das Quecksilber verflüchtigt sich vollständig.

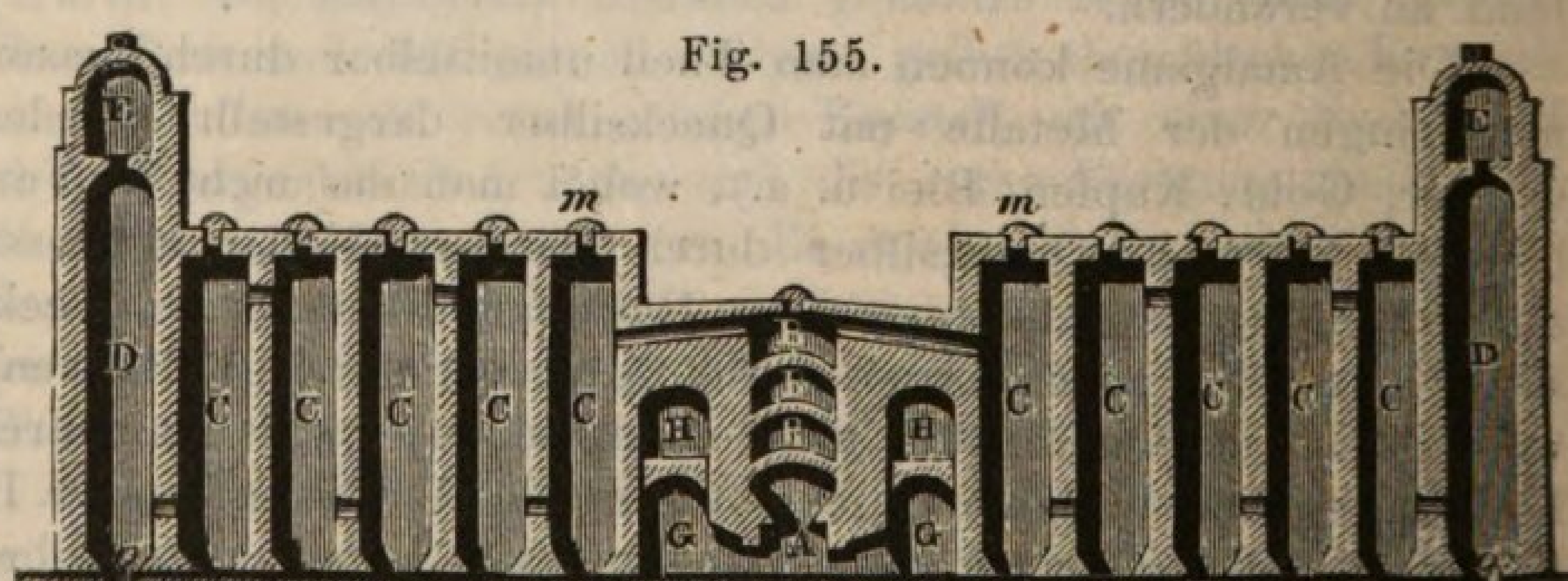
Die Folie der Spiegel ist ein Zinnamalgam.

Metallurgie des Quecksilbers.

658. Das Schwefelquecksilber oder der Zinnober ist das gewöhnlichste Quecksilbererz. Die Bergwerke von Almaden in Spanien und die von Idria in Illyrien liefern fast sämmtliches in den Gewerben verwendete Quecksilber.

Man bringt das Quecksilbererz in grosse, gemauerte und gewölbte Kammern, mit vielen Oeffnungen, wodurch der Luft freier Zutritt gestattet wird; das Erz wird hierin in Flammfeuer erhitzt; der Sauerstoff der Luft verbrennt alsdann den Schwefel zu schwefeliger Säure, während das metallische Quecksilber frei wird und sich verflüchtigt. Alle Gase und Dämpfe werden durch eine Reihe gemauerter Kanäle geleitet, in welchen das Quecksilber sich verdichtet, und woraus es dann durch Rinnen in ein gemeinsames Behälter abfliesst. Fig. 155 zeigt die Einrichtung

Fig. 155.



des in Idria angewendeten Ofens. Die Erze werden auf die durchbrochenen Gewölbe *B*, *B*, *B* gebracht, wo sie von der überschüssiges Sauerstoffgas enthaltenden Flamme des auf dem Rost *A* entzündeten Brennmaterials erhitzt werden. Die Quecksilberdämpfe gehen mit den Verbrennungsgasen in die Reihe von

Kammern *C*, worin das Quecksilber sich verdichtet, während die Gase durch den Schornstein *D*, *E* entweichen. Das verdichtete Quecksilber fliesst durch Rinnen in ein gemeinsames Behälter. In Almaden hat man statt der gemauerten Kanäle mehrere Reihen thönerner, birnförmiger Vorlagen, Aludeln genannt (Fig. 156), welche in einander gesteckt sind, und so gleichsam eine einzige, lange, geneigte Röhre bilden. In diesen Aludeln verdichtet sich das Quecksilber und fliesst in ein gemeinsames Behälter.

Fig. 156.



Silber.

Aequivalent: Ag = 108,0.

659. Das Silber der Silbermünzen und der Silberarbeiter ist nicht rein, sondern enthält stets eine gewisse Menge von Kupfer. Zur Darstellung von reinem Silber löst man das gewöhnliche kupferhaltige Silber in Salpetersäure auf und versetzt die Lösung mit Chlornatrium, wodurch das Silber als unlösliches Chlorsilber gefällt wird, während die anderen Metalle gelöst bleiben. Das Chlorsilber wird ausgewaschen, getrocknet, und 100 Thle. desselben mit 70 Thln. Kreide und 4 oder 5 Thln. gepulverter Kohle vermengt. Diese Mischung wirft man in kleinen Portionen in einen zum Rothglühen erhitzten hessischen Tiegel, wobei Kohlenoxyd entweicht und Chlorcalcium und metallisches Silber hinterbleiben. Nach dem Erkalten findet man das Silber auf dem Boden des Tiegels, bedeckt mit einer Schlacke von Chlorcalcium.

Das Silber ist vor allen anderen Metallen durch seine schön weisse Farbe und starken Metallglanz ausgezeichnet, der an der Luft sich nicht verändert, wenn diese nicht schwefelhaltige Dämpfe enthält. Die Dichtigkeit des Silbers beträgt 10,5. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer, und durch Zusatz einer geringen Menge des letzteren Metalls wird seine Härte bedeutend vermehrt. Das Silber ist nach dem Gold das dehnbarste Metall; es lässt sich zu äusserst dünnen Blättchen ausschlagen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Es besitzt auch eine bedeutende Festigkeit, denn ein 2 Millimeter dicker Draht bricht erst bei

einer Belastung von 85 Kilogrammen. Das Silber schmilzt in der Weissglühhitze, und man schätzt die Temperatur, bei der dies geschieht, auf 1000° des Luftthermometers. In der Hitze des Essenfeuers entwickelt es merkliche Dämpfe, und es verflüchtigt sich schnell in der stärksten Hitze, welche man zwischen den zwei Kohlenspitzen einer starken galvanischen Batterie hervorbringen kann.

Das Silber verbindet sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht mit Sauerstoff, und geht auch in höherer Temperatur mit demselben keine beständige Verbindung ein. Bleibt aber das reine geschmolzene Silber längere Zeit mit Luft in Berührung, so absorbirt es eine beträchtliche Menge von Sauerstoff, welche es beim Erkalten und Erstarren wieder abgiebt. Das sich entwickelnde Gas schleudert hierbei häufig einen Theil des Silbers aus dem Tiegel. Diese Absorption von Sauerstoff lässt sich durch folgenden Versuch nachweisen. Man schmilzt in einem hessischen Tiegel eine nicht zu kleine Menge reinen Silbers (wenigstens 1 Pfd.), wirft auf das geschmolzene Metall allmälig Salpeter, durch dessen Zersetzung das Silber sich eine Zeitlang in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff befindet. Nach Zusatz des Salpeters erhält man das Silber im offenen Tiegel noch eine halbe Stunde geschmolzen, nimmt den Tiegel mit einer Zange aus dem Feuer und giesst das flüssige Metall in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, auf dessen Boden man eine Porcellanschale gestellt hat. Sowie das Silber durch das Wasser erkaltet und fest wird, entwickeln sich aus ihm eine Menge von Gasblasen, die man in einer übergestürzten, mit Wasser gefüllten Glasglocke auffängt und als Sauerstoffgas erkennt. Man hat gefunden, dass das Silber in dieser Weise sein 22faches Volum Sauerstoffgas absorbiren kann. Die Gegenwart einer kleinen Menge fremder Metalle hebt diese Eigenschaft des Silbers auf.

Das Silber oxydirt sich nicht in der Rothglühhitze, auch nicht bei Gegenwart von Alkalihydraten oder salpetersauren Alkalien. Man wendet daher Silbertiegel an, so oft man bei chemischen Analysen Körper mit Kalihydrat oder Salpeter zu schmelzen nöthig hat, wovon Platintiegel stark angegriffen werden. Die Silbertiegel leiden dagegen beim Schmelzen mit kieselsauren Alkalien, weil sich kieselsaures Silberoxyd bildet, welches die geschmolzene Masse gelb färbt.

Das Silber wird von wässeriger Chlorwasserstoffsäure sehr wenig angegriffen, und nur das feinzertheilte Metall verwandelt sich beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zum Theil in Chlor-

silber. Verdünnte Schwefelsäure greift das Silber nicht an, aber die concentrirte Schwefelsäure bildet in der Wärme, unter Entwickelung von schwefeliger Säure, leicht schwefelsaures Silberoxyd. Durch verdünnte Salpetersäure wird das Silber leicht, bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entbindung von Stickstoffoxydgas in salpetersaures Silberoxyd verwandelt. Die Schwefelwasserstoffsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur vom Silber zersetzt: ein glänzendes Silberblech schwärzt sich leicht in einer Lösung von Schwefelwasserstoff und überzieht sich mit einer Haut von schwarzem Schwefelsilber. Das Silber wird schon in der Kälte von Chlor, Brom und Jod angegriffen.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

660. Man kennt jetzt drei Oxydationsstufen des Silbers:

1) Silberoxydul, Ag_2O;
2) Silberoxyd, AgO;
3) Silberhyperoxyd, AgO_2.

Von diesen Verbindungen bietet hauptsächlich das Silberoxyd, AgO, Interesse dar.

Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssiger Kalilauge, so scheidet sich Silberoxyd als hellbrauner Niederschlag ab, der beim Trocknen dunkler wird. Das Silberoxyd zerfällt in der Hitze leicht in metallisches Silber und Sauerstoff; dasselbe geschieht schon bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht. Das Silberoxyd löst sich in geringer Menge in Wasser auf, welches dadurch einen metallischen Geschmack und alkalische Reaction erhält. Es ist eine starke Basis, welche sich selbst mit den schwächsten Säuren vereinigt, aber auch die stärksten Säuren vollständig neutralisirt; das salpetersaure Silberoxyd verhält sich z. B. gegen Lackmustinctur ganz neutral.

Bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich am positiven Pol (wenn dieser aus einem Platindraht besteht) Silberhyperoxyd, AgO_2, in spröden, metallglänzenden, schwarzen Octaëdern ab. Dieselbe Verbindung erhält man durch Einwirkung von Ozon (102.) auf feuchtes Silberblech.

Silberoxyd-Ammoniak.

661. Das Silberoxyd verwandelt sich beim Digeriren mit concentrirtem wässerigem Ammoniak in ein schwarzes, äusserst leicht und heftig verpuffendes Pulver. Dieselbe Verbindung kann man auch durch Zusatz von Kalilauge zu der Lösung eines Silbersalzes in überschüssigem Ammoniak darstellen. Diese Verbindung, welche man Berthollet's Knallsilber nennt, verpufft mit der grössten Leichtigkeit, und muss daher vorsichtig behandelt werden. In trocknem Zustande explodirt es schon bei der Berührung mit einer Federfahne, und unter Wasser beim Erhitzen auf 100°. Die Zusammensetzung dieser Verbindung konnte, wegen ihrer leichten Explodirbarkeit, noch nicht ermittelt werden; wahrscheinlich ist ihre Formel $AgO . NH_3$.

Silberoxydsalze.

662. Das Silberoxyd ist, wie schon (660.) erwähnt wurde, eine starke Basis, welche die Wirkung der stärksten Säuren auf die Lackmustinctur aufzuheben vermag. Die Silberoxydsalze sind farblos, wenn die Säure keine ihr eigenthümliche Farbe besitzt. Die löslichen Silberoxydsalze stellt man durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Säuren dar; die unlöslichen Salze werden durch doppelte Zersetzung aus dem salpetersauren Silberoxyd bereitet. Das salpetersaure Silberoxyd selbst erhält man einfach durch Auflösen von metallischem Silber in verdünnter Salpetersäure. Die Silberoxydsalze besitzen einen unangenehmen Metallgeschmack und sind sehr giftig. Alle Silberoxydsalze schwärzen sich am Sonnenlicht, indem sie eine Zersetzung erleiden, in welcher metallisches Silber ausgeschieden wird. Die löslichen Silberoxydsalze zeigen folgende charakteristische Reactionen:

Kali- und Natronlauge fällen aus ihnen braunes, in überschüssigem Alkali unlösliches Silberoxyd. Auch Ammoniak bewirkt in den neutralen Lösungen der Silberoxydsalze anfänglich einen braunen Niederschlag, aber dieser löst sich auf Zusatz von mehr Ammoniak vollständig wieder auf. Enthält die Lösung dagegen eine hinlängliche Menge von freier Säure, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak gar kein Niederschlag, weil sich ein durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz von Silberoxyd und Am-

moniak bildet. Kohlensaures Kali oder Natron fällen schmutzig weisses kohlensaures Silberoxyd, das in überschüssigem kohlensaurem Alkali sich nicht löst. Auch auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak entsteht derselbe Niederschlag, aber er verschwindet wieder durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak oder kaustischem Ammoniak. Das Silberoxyd und das kohlensaure Silberoxyd zersetzen sich beim Erhitzen leicht, und hinterlassen dabei eine schwammige Masse von metallischem Silber, welches durch Druck oder Schlag sich in zusammenhängendes, dichtes Silber verwandeln lässt.

Schwefelwasserstoffsäure bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber; Schwefelammonium giebt denselben Niederschlag, welcher in überschüssigem Schwefelammonium unlöslich ist.

Ferrocyankalium giebt einen weissen, Ferridcyankalium einen rothbraunen Niederschlag.

Chlorwasserstoffsäure und alle löslichen Chlormetalle bringen in Silberlösung einen weissen Niederschlag von Chlorsilber hervor, der beim Schütteln sich leicht zu einer käseartigen Masse vereinigt. Der Niederschlag ist in Salpetersäure ganz unlöslich, löst sich aber in Ammoniak leicht auf. Sättigt man das Ammoniak mit einer Säure, so schlägt sich das Chlorsilber wieder nieder. Der Niederschlag schwärzt sich am Lichte rasch und nimmt dabei zuerst eine violette Färbung an. Er unterscheidet sich schon hierdurch leicht von dem Halb-Chlorquecksilber, Hg_2Cl, welches sich aus den Quecksilberoxydullösungen auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure niederschlägt und sehr lange weiss bleibt. In Berührung mit einem Eisen- oder Zinkblech zersetzt sich das feuchte Chlorsilber unter Freiwerden von Silber.

Die löslichen Jodmetalle bewirken in Silberlösungen einen gelblich weissen Niederschlag von Jodsilber, das in einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure oder von Ammoniak sich nur schwer löst.

Das Silber wird aus seinen Lösungen durch viele Metalle, namentlich durch Eisen, Zink und Kupfer, in metallischem Zustande abgeschieden, wobei sich eine entsprechende Menge des anderen Metalls auflöst. Auch das Quecksilber bewirkt diese Abscheidung des Silbers, aber das niederfallende Silber vereinigt sich mit dem Quecksilber und verwandelt dieses allmälig in ein festes Amalgam, das in langen glänzenden Krystallnadeln die Flüssigkeit durchzieht. Diese Krystallisation nennt man Dianenbaum; um ihn darzustellen, bringt man gewöhnlich in eine Auflösung

von salpetersaurem Silberoxyd Quecksilber, welches schon $^1/_6$ seines Gewichts Silber enthält.

Salpetersaures Silberoxyd.

663. Das Silber löst sich leicht in Salpetersäure auf; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt salpetersaures Silberoxyd, $AgO . NO_5$, in grossen, farblosen Blättern (rhombischen Krystallen) aus. Gewöhnlich stellt man das salpetersaure Silberoxyd in den Laboratorien durch Auflösen grober Silbermünzen, welche jetzt meistens $^1/_{10}$ ihres Gewichts Kupfer enthalten, dar, und erhält anfangs eine blau gefärbte Lösung, worin gleichzeitig salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Kupferoxyd enthalten ist. Man verdampft die Lösung zur Trockniss und erhitzt den Rückstand in einer Porcellanschale zum Schmelzen. Das salpetersaure Silberoxyd schmilzt noch unter der Rothglühhitze, einer Temperatur, in welcher das salpetersaure Kupferoxyd schon unter Entwickelung rother Dämpfe in Kupferoxyd zersetzt wird. Man erhält diese Temperatur, so lange noch Gasblasen sich entwickeln, und kann ausserdem die vollständig stattgefundene Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds leicht erkennen, wenn man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab ein wenig von der Masse herausnimmt, sie in Wasser löst und die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Färbt sich hierbei die Flüssigkeit nicht blau, so ist man sicher, dass alles salpetersaure Kupferoxyd zerstört ist. Man löst alsdann die Masse in Wasser auf, und scheidet das Kupferoxyd durch Filtration ab.

Man kann auch das in der Lösung enthaltene Kupferoxyd durch Zusatz von Silberoxyd ausscheiden. Nachdem man die Lösung der gemengten salpetersauren Salze zur Entfernung der überschüssigen Säure zur Trockniss verdampft hat, löst man den Rückstand wieder in Wasser auf, nimmt $^1/_5$ der Flüssigkeit für sich, und fällt diese mit Kali. Es scheidet sich hierbei Silberoxyd und Kupferoxyd ab, die man mit kaltem Wasser auswäscht, und hierauf mit den übrigen $^4/_5$ der Lösung kocht. Das Silberoxyd scheidet das Kupferoxyd vollständig ab, und die Flüssigkeit hält nur salpetersaures Silberoxyd gelöst; der Niederschlag enthält nach dem Kochen Kupferoxyd und nur sehr wenig Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd wird in den Laboratorien auch häufig aus Chlorsilber dargestellt, welches letztere bei der Ausführung von Mineralanalysen in grosser Menge gewonnen wird. Man kann das Silber aus dem Chlorsilber durch Erhitzen mit einem Gemenge von Kreide und Kohle, wie (659.) beschrieben

wurde, darstellen; gewöhnlich begnügt man sich aber damit, ein Zinkblech in Chlorsilber zu stellen, und es mit Wasser zu übergiessen, zu dem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat. Das Chlorsilber zersetzt sich hierbei allmälig, und nach einiger Zeit hat es sich gänzlich in metallisches Silber verwandelt. Man wäscht dieses mit angesäuertem Wasser ab und löst es endlich in verdünnter Salpetersäure auf.

Das salpetersaure Silberoxyd löst sich in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers auf, bedarf aber nur halb so viel kochendes Wasser zur Lösung. Es löst sich in 4 Thln. kochendem Alkohol. Das salpetersaure Silberoxyd schmilzt schon unter der Rothglühhitze, und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich; anfangs entweicht nur Sauerstoffgas und das Salz verwandelt sich in salpeterigsaures Silberoxyd, $AgO . NO_3$; in stärkerer Hitze wird auch dieses unter Entwickelung von Sauerstoff und Stickstoff zersetzt, so dass zuletzt nur metallisches Silber hinterbleibt.

Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd wird in der Chirurgie sehr häufig zum Aetzen von Wunden angewendet; man nennt es in diesem Falle Höllenstein, und bringt es gewöhnlich in Form von Stängelchen, indem man das geschmolzene Salz in eine eiserne Form giesst. Diese Stängelchen sind meistens auf der Oberfläche schwarz, weil das salpetersaure Silberoxyd oberflächlich durch die Wand der Form eine Zersetzung erlitten hat.

Das salpetersaure Silberoxyd wird im Sonnenlicht etwas zersetzt; dies geschieht schnell bei Gegenwart organischer Stoffe. Ein Tropfen der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt auf der Haut einen schwarzen Fleck hervor, der nach einiger Zeit ganz schwarz wird, und erst nach langer Zeit verschwindet. Durch eine Auflösung von Cyankalium oder unterschwefeligsaurem Natron kann man denselben rasch wegnehmen.

Man wendet diese Eigenschaft des salpetersauren Silberoxyds zum Zeichnen der Leinwand sehr häufig an (Chemische Tinte). Man bestreicht die zu zeichnende Stelle der Leinwand zuerst mit Gummiwasser, das durch ein wenig kohlensaures Natron alkalisch gemacht ist, trocknet und glättet die Stelle. Man beschreibt diese Stelle hierauf mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die man auch mit wenig Gummi versetzt hat, und setzt sie hierauf der Einwirkung des Sonnenlichts aus. Die schnell hervortretenden Schriftzüge widerstehen dem gewöhnlichen Waschen und Bleichen, lassen sich aber durch Cyankalium wegnehmen.

Schwefelsaures Silberoxyd: $AgO . SO_3$.

664. Man stellt das schwefelsaure Silberoxyd durch Erhitzen von metallischem Silber mit concentrirter Schwefelsäure dar; es entweicht schwefelige Säure, und es hinterbleibt ein weisses, krystallinisches Pulver von schwefelsaurem Silberoxyd. Man kann dasselbe Salz auch durch Vermischen der concentrirten und kochenden Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron darstellen; das schwefelsaure Silberoxyd schlägt sich hierbei in Gestalt kleiner prismatischer Krystalle nieder. Es sind rhombische, mit dem wasserfreien schwefelsauren Natron isomorphe Krystalle. Es ist sehr schwer löslich, denn kochendes Wasser löst kaum 1 Proc. davon auf.

Kohlensaures Silberoxyd.

665. Das kohlensaure Silberoxyd, $AgO . CO_2$, wird aus salpetersaurem Silberoxyd auf Zusatz von kohlensaurem Natron als ein weisser Niederschlag erhalten, der sich am Licht schnell schwärzt und in der Hitze leicht zersetzt wird.

Schwefelsilber.

666. Das Silber verbindet sich beim Erhitzen direct mit Schwefel; der überschüssige Schwefel destillirt ab, und wenn man die Hitze bis zum Rothglühen steigert, schmilzt das Schwefelsilber und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Die Zusammensetzung des Schwefelsilbers entspricht der des Silberoxyds: es besitzt daher die Formel AgS. Es kommt in der Natur in Formen des regulären Systems als Silberglanz (Glaserz) krystallisirt vor.

Man erhält dieselbe Verbindung auf nassem Wege, wenn man ein Silberoxydsalz durch Schwefelwasserstoff oder ein Schwefelalkalimetall fällt. Auch das metallische Silber zersetzt die Schwefelwasserstoffsäure schon in der Kälte, namentlich bei Gegenwart von Wasser, und seine Oberfläche überzieht sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber. Aus diesem Grunde schwärzt sich das Silber so leicht an den Orten, wo schwefelhaltige Ausdünstungen sich entwickeln, und silbernes Geschirr wird

schwarz, wenn man Speisen, aus welchen sich Schwefelwasserstoff entwickelt, z. B. Eier, in ihnen erhitzt.

Das Schwefelsilber verbindet sich mit sehr vielen Schwefelmetallen, namentlich mit elektronegativen, wie Schwefelantimon oder Schwefelarsen. In der Natur kommen mehrere dieser Verbindungen krystallisirt vor.

Das Rothgiltigerz (Silberblende) ist ein im hexagonalen System krystallisirtes diamantglänzendes, rothes Mineral, welches Schwefelsilber in Verbindung mit Schwefelarsen oder Schwefelantimon enthält. Die Zusammensetzung des lichten Rothgiltigerz entspricht der Formel $3\,AgS\,.\,AsS_3$, das dunkle Rothgiltigerz ist dagegen $3\,AgS\,.\,SbS_3$.

Haloïdsalze des Silbers.

Chlorsilber.

667. Man kennt nur eine und zwar die dem Silberoxyd entsprechende Verbindung des Silbers mit Chlor, $AgCl$, und stellt sie durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium dar. Das Chlorsilber schlägt sich hierbei in weissen, käseartigen Flocken nieder, welche sich leicht beim Schütteln zusammenballen, besonders wenn die Flüssigkeit freie Salpetersäure enthält. Das Chlorsilber ist in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich, es löst sich aber in Chlorwasserstoffsäure und den Lösungen der Chloralkalimetalle in merklicher Menge auf.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst beim Kochen eine ansehnliche Menge von Chlorsilber auf, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil davon wieder in kleinen octaëdrischen Krystallen ab. In Ammoniak löst es sich leicht auf; beim Stehen an der Luft verliert die Lösung allmälig das Ammoniak und scheidet octaëdrische Krystalle von Chlorsilber ab, welche häufig eine ziemlich beträchtliche Grösse erreichen. Sättigt man die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure, so scheidet sich das Chlorsilber wieder ab. Das Chlorsilber wird auch von den Lösungen der unterschwefeligsauren Alkalien in ansehnlicher Menge aufgenommen.

Das Chlorsilber schmilzt bei etwa 260^0 zu einer gelben Flüs-

sigkeit, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer durchscheinenden hornartigen Masse, welche sich mit dem Messer schneiden lässt. In der Rothglühhitze verdampft das Chlorsilber merklich, doch ist es nicht flüchtig genug, als dass man es destilliren könnte. Es schwärzt sich im Sonnenlicht rasch; ist das Chlorsilber hierbei fein zertheilt in Wasser aufgeschwemmt, so wird Sauerstoff frei, und die Flüssigkeit enthält nach einiger Zeit Chlorwasserstoffsäure. Aus trocknem Chlorsilber wird hierbei Chlor frei. Behandelt man die schwarz gewordene Masse mit Ammoniak, so löst sich das unverändert gebliebene Chlorsilber auf, und es hinterbleibt feinzertheiltes und daher schwarzes metallisches Silber.

Das Chlorsilber (Hornsilber) kommt zuweilen in der Natur krystallisirt vor; es stellt perlgraue Würfel oder Octaëder dar.

Bromsilber.

668. Das Bromsilber, $AgBr$, stellt man, ähnlich wie das Chlorsilber, durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Bromkalium dar; es schlägt sich in weissen, schwach gelblich gefärbten Flocken nieder, ist unlöslich in Wasser und Salpetersäure, wird aber von Ammoniak oder wässerigen unterschwefeligsauren Alkalien leicht aufgenommen. Durch Chlor wird das Bromsilber leicht in Chlorsilber verwandelt. Das Bromsilber ist als ein Mineral in Mexico gefunden worden.

Jodsilber.

669. Aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium ein gelblich weisser Niederschlag von Jodsilber, AgJ, ab. Das Jodsilber ist unlöslich in Wasser, und wenig löslich in verdünnter Salpetersäure. Auch Ammoniak löst nur wenig davon auf, wodurch man es leicht von Brom- oder Chlorsilber unterscheiden kann. Durch Chlor wird es zersetzt und Jod frei gemacht; auch durch Chlorwasserstoffsäure wird es in Chlorsilber verwandelt. Es schmilzt noch unter der Rothglühhitze. Das Jodsilber verändert sich im Licht weniger rasch als das Chlorsilber und schwärzt sich erst nach längerer Zeit, nachdem es zuvor eine braune Farbe angenommen hat. In einer Lösung von Jodkalium löst sich das Jodsilber in beträchtlicher Menge auf, und beim Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich ein Doppelsalz, $AgJ + KJ$, in Krystallen aus. Man hat das Jodsilber in verschiedenen Silbererzen krystallisirt gefunden.

Cyansilber.

670. Aus Silberoxydlösungen wird durch Cyankalium oder Blausäure Cyansilber, AgCy, in weissen, käseartigen Flocken gefällt. In verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, von concentrirter Säure wird es nur schwierig gelöst. Dagegen lösen wässeriges Ammoniak oder Cyankalium den Niederschlag leicht auf; in letzterem Falle unter Bildung eines Doppelsalzes, AgCy + KCy, welches beim Abdampfen in regulären Octaëdern krystallisirt erhalten wird.

Legirungen des Silbers.

671. Das Silber wird nur selten in reinem Zustande angewendet, weil es zu weich ist, so dass die daraus gefertigten Gegenstände sich leicht abnutzen und ihre feinen Umrisse verlieren würden. Gewöhnlich wird das Silber mit Kupfer legirt, wodurch es bedeutend an Härte zunimmt. Der Gehalt an Kupfer kann bei diesen Legirungen schon ziemlich bedeutend sein, ohne dass sie eine gelbliche Farbe annehmen; wenn sie nicht mehr als $\frac{1}{8}$ Kupfer enthalten, sind sie noch ziemlich weiss. Das mit Kupfer legirte Silber besitzt indessen eine weniger glänzend weisse Farbe als das reine Silber, und man sucht daher die Oberfläche der silbernen Luxusgegenstände mit einer Schicht von reinem Silber zu überziehen. Man erhitzt die Gegenstände nämlich zum Rothglühen, wobei das Kupfer sich oberflächlich oxydirt, und taucht sie hierauf sogleich in kochende verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure, worin das gebildete Kupferoxyd sich löst. Nach dem Weisssieden ist die Oberfläche natürlich matt, weil die Silbertheilchen gewissermaassen von einander getrennt sind; durch Poliren wird sie aber leicht wieder glänzend gemacht.

Die für Münzen und Silbergeräthschaften benutzten Legirungen des Silbers müssen einen von dem Gesetz bestimmten Gehalt besitzen, welcher von dem Staate controlirt wird.

Man bezeichnet den Gehalt der Silberlegirungen gewöhnlich dadurch, dass man die in einer Mark (233,855 Grm.) oder 16 Loth (à 18 Grän) enthaltene Menge von reinem Silber, in Lothen ausgedrückt, angiebt. Das Silber ist daher 14löthig, wenn in 16 Lothen oder 1 Mark der Legirung 14 Loth reines Silber enthalten

sind. In Frankreich giebt man die in 1000 Theilen der Legirung enthaltene Menge von reinem Silber an. Die Silbermünzen enthalten in Frankreich $^{900}/_{1000}$, in den Zollvereinsstaaten besitzen die groben Münzsorten denselben Gehalt (14 Loth 7,2 Grän), die Scheidemünzen dagegen sind geringhaltiger und zum Theil 3- oder 5löthig. Da man nur schwer durch directes Zusammenschmelzen von Silber und Kupfer eine Legirung von einem genau bestimmten Gehalt darstellen kann, so bewilligt das Gesetz eine Abweichung von $^{3}/_{1000}$ im Feingehalt, so dass also die Münzen sowohl $^{3}/_{1000}$ weniger, als auch mehr Silber enthalten dürfen.

Die zu den Silbergeschirren verwendeten Legirungen sind nicht überall gleich fein; in Berlin wird 12löthiges Silber verarbeitet, in Süddeutschland 13löthiges; in Frankreich müssen silberne Geschirre meistens $^{950}/_{1000}$ Silber enthalten, und es ist eine Abweichung von $^{5}/_{1000}$ unter dem vorgeschriebenen Gehalt erlaubt. Eine obere Grenze ist hierbei durch das Gesetz nicht vorgeschrieben, weil der Fabrikant in seinem eigenen Interesse den Silbergehalt nicht höher nehmen wird.

672. Man verfertigt viele Gefässe aus Kupferblech, welches auf der Oberfläche mit einem Silberplättchen überzogen ist. Das Kupferblech wird zuerst oberflächlich versilbert, hierauf mit einem Silberblech bedeckt und glühend zwischen Walzen gepresst. In dem silberplattirten Kupfer verhält sich die Dicke der Silberschicht zu der Dicke der Kupferschicht gewöhnlich wie 1 : 20; doch trifft man auch noch dünnere Silberplatten an.

Probiren der Silberlegirungen.

673. Der Gehalt der Silbermünzen, Silbergeschirre u. s. w. an reinem Silber lässt sich mit grosser Genauigkeit nach zwei Methoden bestimmen, nämlich 1) durch die Kupellation, welche früher angewendet wurde, und 2) durch die Probirung auf nassem Wege, welche jetzt fast allein noch im Gebrauch ist.

Kupellation des Silbers.

674. Die Analyse der Legirungen des Silbers und Kupfers auf trocknem Wege gründet sich auf die Eigenschaft des Silbers, beim Schmelzen an der Luft sich nicht zu oxydiren, während das Kupfer unter denselben Umständen sich mit Sauerstoff verbindet. Damit aber das oxydirte Kupfer sich von dem Silber trenne, ist es nöthig, eine gewisse Menge von Blei zuzusetzen, durch dessen Oxydation flüssiges Bleioxyd entsteht, in welchem das Kupferoxyd sich löst. Das Rösten nimmt man in einer

Kapelle (Fig. 157) vor, d. h. in einer porösen Kapsel mit dicken Wänden. Man verfertigt die Kapelle aus Knochenasche, feuchtet diese mit etwas Wasser an, drückt den Teig in eine Form und trocknet sie. Das geschmolzene Bleioxyd, welches die anderen Metalloxyde gelöst enthält, wird von der porösen Kapelle aufgesogen, und zuletzt bleibt auf der Kapelle nur das Körnchen des raffinirten Silbers. Eine solche Kapelle von Knochenasche kann etwa ihr gleiches Gewicht von Bleioxyd aufnehmen.

Fig. 157.



Man muss der Legirung um so mehr Blei zusetzen, je grösser ihr Gehalt an Kupfer ist, weil das Bleioxyd nach der Auflösung des gleichzeitig gebildeten Kupferoxyds noch hinreichend flüssig sein muss, um leicht von der Kapelle aufgesogen zu werden. Geschieht dies nicht, so überzieht das Bleioxyd das Metall und hindert die Oxydation desselben.

Zum Probiren auf trocknem Wege verwendet man gewöhnlich 1 Gramm der Legirung, und setzt bei Silbermünzen 7 Gramm Blei, bei kupferreicherem Silber 10 — 18 Gramm Blei zu.

Fig. 158 stellt einen Ofen dar, in welchem die Kupellation vorgenommen wird; Fig. 159 zeigt den senkrechten Durchschnitt

Fig. 158.

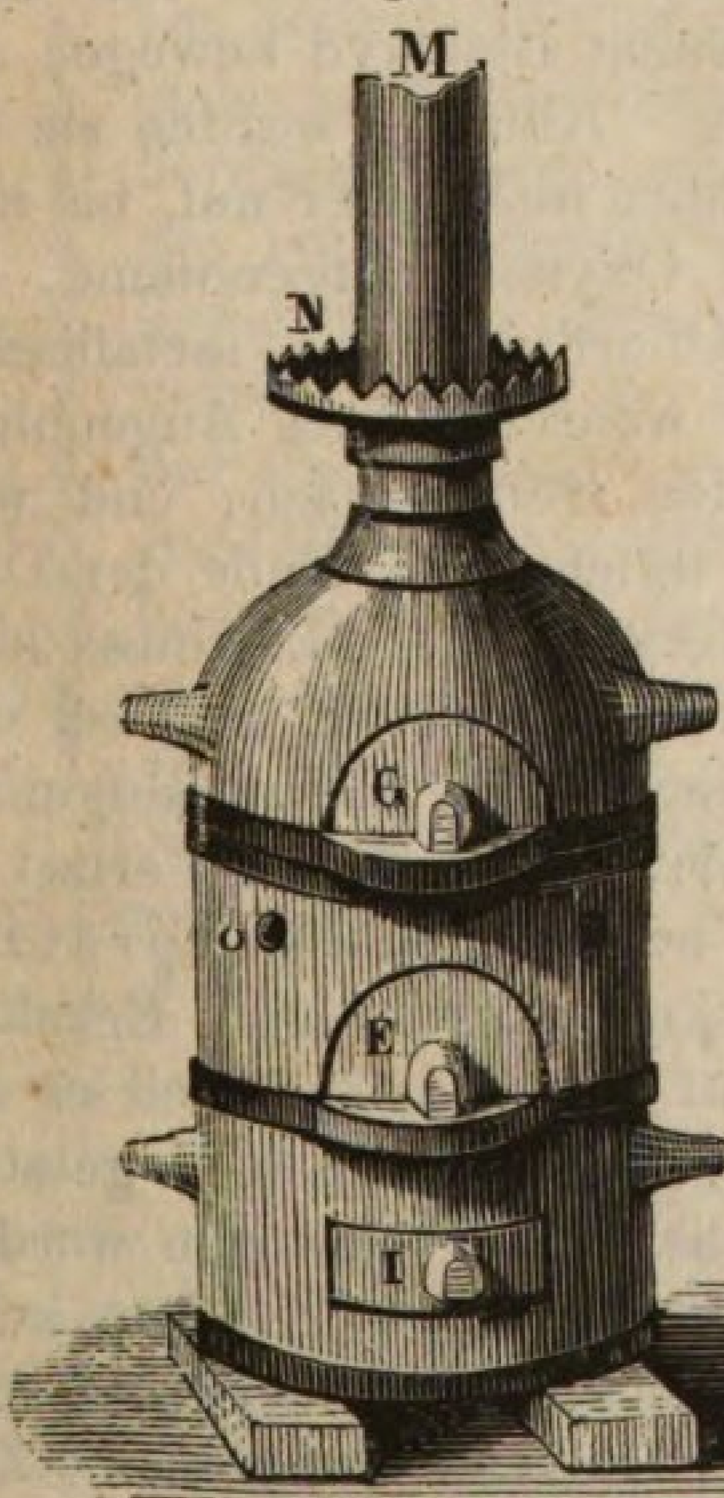
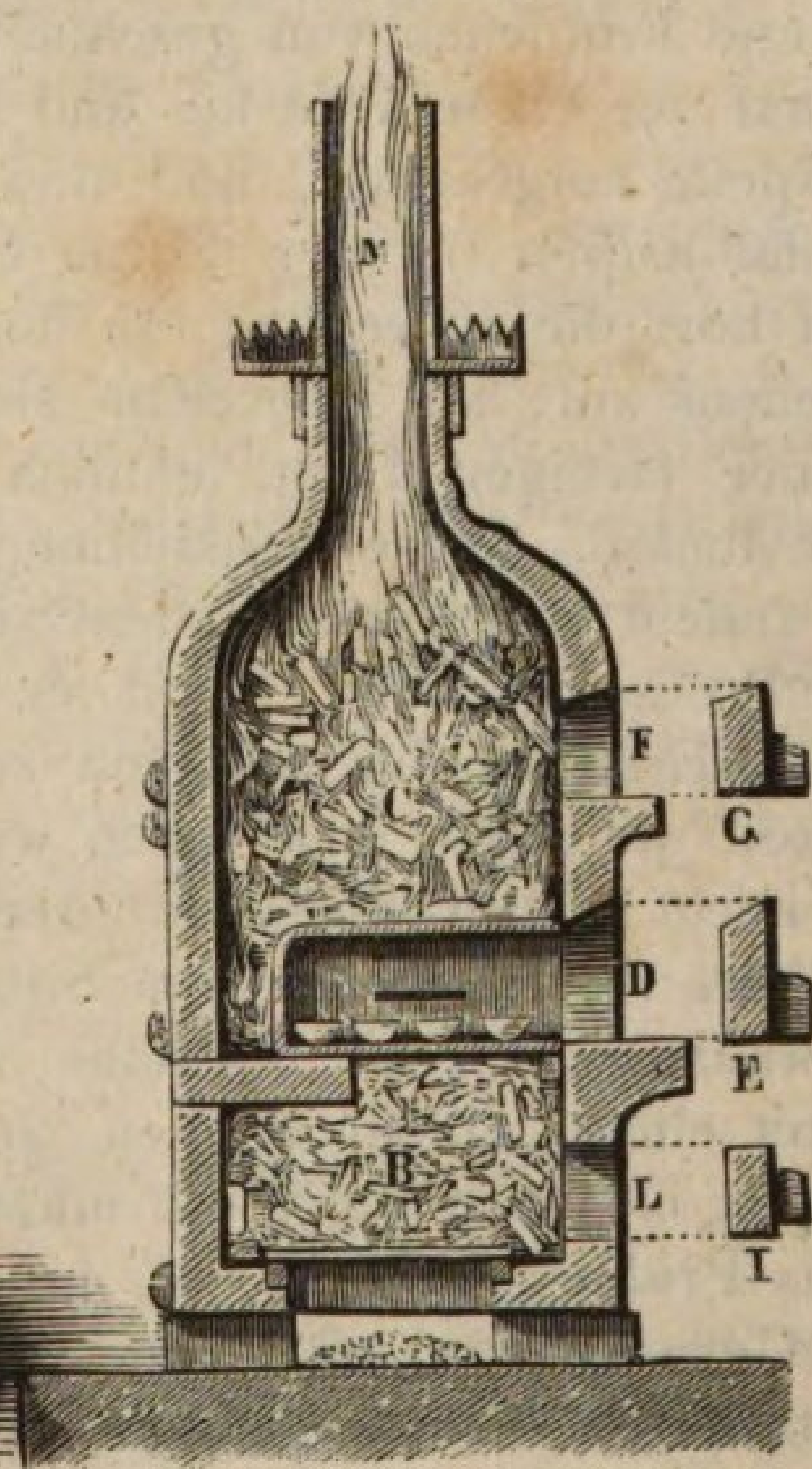
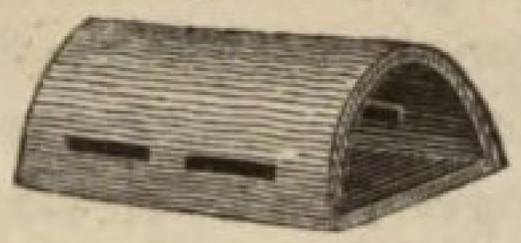


Fig. 159.



desselben. Der wichtigste Theil des Ofens ist die Muffel (Fig. 160). Es ist dies ein halber, an einem Ende geschlossener Cylinder von gebranntem Thon, welcher so in den Ofen gestellt wird, dass er ringsum von Kohlen umgeben ist. Seine Oeffnung entspricht genau der Oeffnung *D* des Ofens. Seitlich besitzt die Muffel einige längliche Oeffnungen, durch welche ein Luftzug verursacht wird; die Luft tritt nämlich von aussen in die Muffel, geht durch die Spalten der Muffel in den Ofen und von da durch den Schornstein *M*. Die Muffel ist daher fortwährend von frischer, atmosphärischer Luft durchströmt.

Fig. 160.



Man füllt den Ofen vollständig mit Holzkohlen an, die man durch die Oeffnung *F* einträgt, bringt hierauf die Kapelle in die Muffel und verschliesst die Oeffnung *D* mit einem Deckel *E*, um zuerst die Muffel möglichst stark zu erhitzen. Ist dies der Fall, so nimmt man den Deckel *E* weg, und bringt in die Kapelle mittelst einer Zange einen Theil des jeder Probe zuzusetzenden Bleis, und sobald dieses geschmolzen ist, setzt man die gewogene Probe, in das übrige Blei eingewickelt, zu. Die Metalle schmelzen rasch, und die Silberlegirung löst sich in dem Blei auf. Die Oberfläche der geschmolzenen Masse überzieht sich mit einer Haut, und Tröpfchen von geschmolzenem Bleioxyd bewegen sich rasch auf der Oberfläche hin und her. Allmälig werden sie von der Kapelle aufgesogen, und dies hört nicht eher auf, bis alles Blei und Kupfer in der Form von Oxyden aufgenommen ist. Zuletzt hört die Bewegung an der Oberfläche des metallischen Kügelchens auf, sie überzieht sich während eines Augenblicks mit einer farbigen Haut, ähnlich den Seifenblasen, und wird hierauf dunkel. Diese Erscheinung, welche das Ende der Operation andeutet, nennt man den S i l b e r b l i c k. Man muss hierauf die Probe vorziehen, damit sie allmälig erkalte, weil bei dem schnellen Erkalten der von dem schmelzenden Silber aufgelöste Sauerstoff plötzlich entweichen würde, wodurch ein Verlust an Silber leicht stattfinden kann. Man nennt dies das S p r a t z e n des Silbers und kann an dem Silberkorn, nach dem Erkalten, leicht wahrnehmen, ob dasselbe stattgefunden hat, weil es alsdann mit einer, einem kleinen Schwamm ähnlichen Vegetation überzogen ist. In diesem Falle muss die Probe verworfen werden.

Das Probiren des Silbers auf diesem Wege gestattet keine grosse Genauigkeit, und man muss schon sehr vorsichtig sein, um Irrthümer bis zu 5 oder 6 Tausendstel zu vermeiden. Ge-

genwärtig ist dieses Verfahren daher fast ganz durch das Probiren auf nassem Wege verdrängt, welches leicht eine Genauigkeit bis zu $\frac{1}{2}$ Tausendstel gewährt.

Silberprobe auf nassem Wege.

675. Die Bestimmung des Silbergehalts auf nassem Wege geschieht durch Fällung der Lösung des Silbers mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt. Da das Chlorsilber sich in einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung beim Schütteln leicht zusammenballt, so kann man mit grosser Genauigkeit den Moment treffen, in welchem das Silber vollständig aus der Lösung gefällt ist. Man wendet hierbei eine Kochsalzlösung an, von der 100 Cubik-Centimeter genau 1 Gramm Silber zu fällen vermögen. Man löst zu diesem Zweck 5,416 Gramm reines Chlornatrium in Wasser auf und verdünnt die Lösung so, dass sie genau 1 Liter = 1000 Cubik-Centimeter einnimmt. Will man daher den Silbergehalt einer Legirung bestimmen, so löst man 1 Gramm derselben in 5 oder 6 Grammen Salpetersäure auf, und giesst hierzu vorsichtig eine abgemessene Menge der Kochsalzlösung, bis auf Zusatz eines weiteren Tropfens kein Niederschlag mehr erfolgt. Um dies bequem ausführen zu können, bringt man die Kochsalzlösung in ein getheiltes Tropfglas (Bürette) (Fig. 161), aus welchem man tropfenweise die Kochsalzlösung zu der Silberlösung giesst, und schüttelt, wenn man dem Punkte der vollständigen Fällung nahe kommt, nach jedesmaligem Zusatz, damit die Flocken von Chlorsilber sich vereinigen und die Flüssigkeit klar wird. Die Anzahl der Cubik-Centimeter, welche man zur vollständigen Ausfällung des Silbers verbraucht hat, giebt den Silbergehalt der Legirung in Procenten an. Häufig nimmt man zur Ausfällung der letzten Antheile des Silbers eine Kochsalzlösung, welche zehnmal verdünnter ist, als die vorhergehende, und von welcher daher jeder Cubik-Centimeter $\frac{1}{10}$ Proc. Silber entspricht.

Fig. 161.



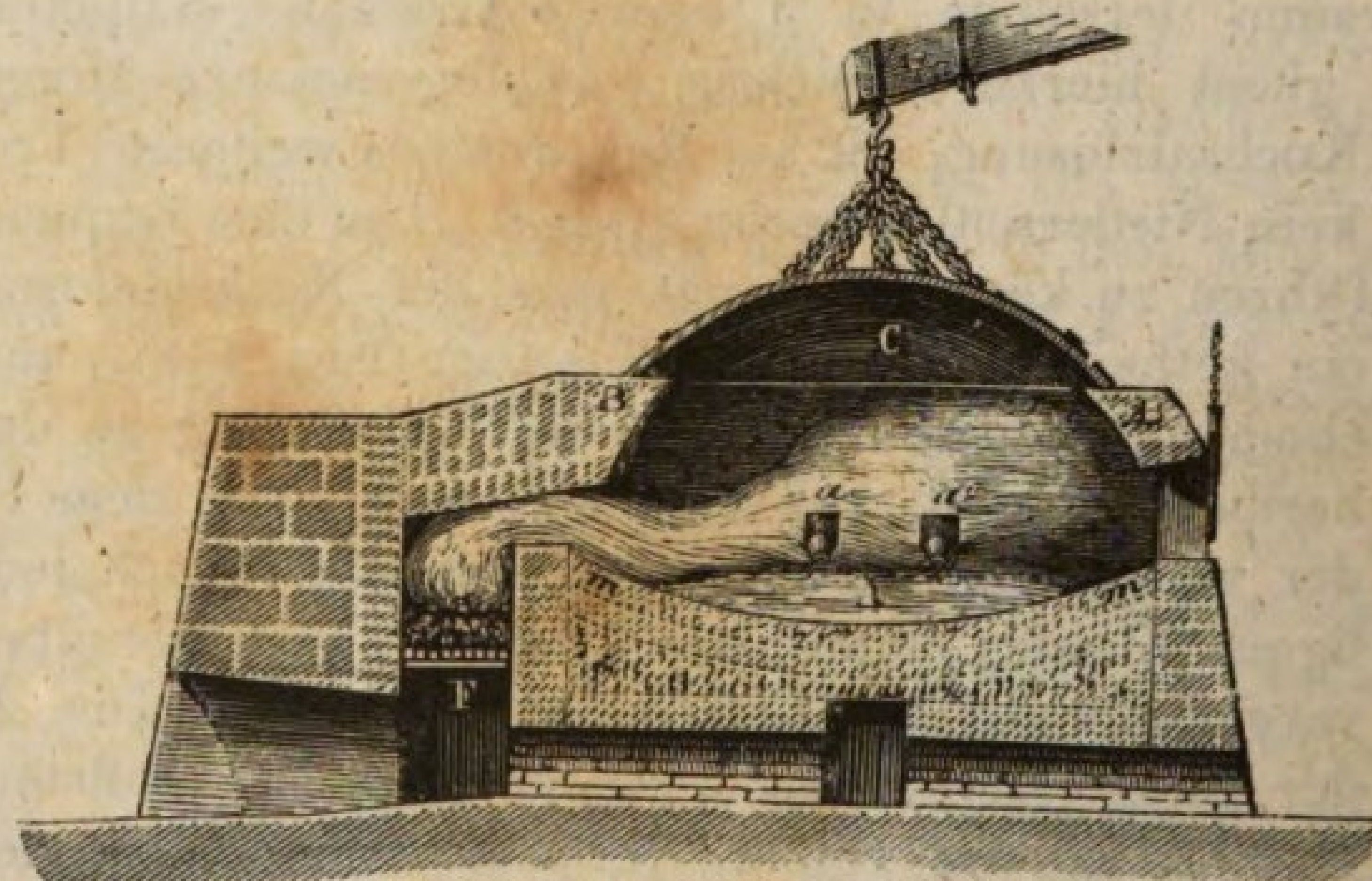
Metallurgie des Silbers.

676. Ein grosser Theil des Silbers wird aus silberhaltigem Bleiglanz dargestellt, also aus Schwefelblei, in welchem geringe

Mengen von Schwefelsilber enthalten sind. Das Silber kommt auch in Kupfererzen häufig vor, und findet sich endlich auch gediegen oder mit Gold legirt.

Aus dem Bleiglanz stellt man auf die schon (587.) beschriebene Weise zuerst metallisches Blei dar, wobei alles Silber in das Blei geht. Um das Silber aus dem silberhaltigen Werkblei darzustellen, unterwirft man es dem Abtreiben, ein Verfahren, welches darauf beruht, dass das Blei beim Erhitzen an der Luft sich oxydirt, während das Silber hierbei keine Veränderung erleidet, so dass die Menge desselben in dem noch unveränderten Blei fortwährend zunimmt. Bei Beendigung des Röstens, wenn alles Blei oxydirt wurde, bleibt das Silber für sich zurück. Man muss das Bleioxyd in dem Maasse, als es sich bildet, entfernen, damit der Zutritt der Luft zu dem Blei nicht abgehalten wird und die Oxydation weiter fortschreiten kann. Der Treibheerd (Fig. 162) ist ein Flammofen mit einem runden, flach vertieften

Fig. 162.



Heerd *A*, dessen Wand *m m* aus Kalkmergel verfertigt ist und bei jeder Operation erneuert wird. Der Ofen ist gewöhnlich mit einer runden beweglichen Haube *C* bedeckt. Man bringt das Blei auf den Heerd, deckt diesen mit der Haube zu, und zündet das Feuer bei *F* an. Nach einiger Zeit ist der Ofen zum Rothglühen erhitzt, das geschmolzene Blei erfüllt den Heerd und die Oxydation beginnt; durch zwei Gebläse *a a'*, welche fortwährend Luft auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls leiten, ist die Oxydation sehr lebhaft. In der hohen Temperatur schmilzt das Bleioxyd, und wird theils von der porösen Heerdwand aufgesogen, theils fliesst es durch oben angebrachte Rinnen, die man immer tiefer legt, ab. Die Operation wird in dieser Weise un-

terhalten, bis das Blei vollständig oxydirt ist, und das Silber als eine Scheibe auf dem Boden des Heerdes zurückbleibt.

Das Bleioxyd, welches hierbei abfliesst, wird als Bleiglätte (Silberglätte) (573.) in den Handel gebracht, oder durch abermaliges Schmelzen mit Kohle wieder in metallisches Blei verwandelt.

677. In Mexico und in Südamerika, in Ländern, wo das Brennmaterial sehr selten ist, gewinnt man das Silber aus den Erzen in der Kälte durch das Amalgamationsverfahren. Das Silber ist in diesen Erzen als metallisches Silber, Schwefelsilber, entweder für sich oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, oder auch als Chlorsilber enthalten. Gewöhnlich ist nur sehr wenig Silber in ihnen vorhanden, und dieses fein in der Gesteinmasse zertheilt, so dass man es nicht sieht.

Die Erze werden fein gemahlen, in Haufen von 500 — 600 Centnern in die mit grossen Steinplatten belegten Amalgamirhöfe gebracht, mit Wasser befeuchtet und mit 2 bis 5 Proc. Kochsalz versetzt. Man bearbeitet die Masse mit Pferden oder Mauleseln, bis sie ganz gleichartig ist, und setzt nach einigen Tagen 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. Magistral zu. Der Magistral ist ein gerösteter Kupferkies, welcher als wirksamen Bestandtheil 8 bis 20 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd enthält. Man bearbeitet die Masse wieder, um den Magistral gehörig zu vertheilen, und setzt hierauf eine erste Portion Quecksilber zu. Hat man dieses innig durch die Masse vertheilt, so lässt man es etwa 14 Tage damit in Berührung, wobei das Quecksilber so viel Silber aufnimmt, dass es zu einer teigartigen Masse gesteht; man setzt hierauf abermals Quecksilber zu, und nachdem es wieder mit der Masse gehörig verarbeitet ist, fügt man eine dritte und letzte Portion des Quecksilbers zu. Die ganze Operation dauert, je nach der Natur des Erzes und der Temperatur, 2 bis 3 Monate, und man muss von Zeit zu Zeit prüfen, ob nicht ein neuer Zusatz von Magistral nothwendig ist, oder ob schon zuviel davon zugesetzt ist, was man durch Zufügen von Kalk verbessern kann. Hält man die Operation für beendigt, so wird die ganze Masse in Wasser vertheilt, und das schwere Amalgam von der leichteren Gesteinmasse getrennt erhalten. Das Amalgam wird durch Tuch filtrirt und das zurückbleibende feste Amalgam der Destillation unterworfen; das Quecksilber verflüchtigt sich und das Silber bleibt für sich zurück.

Folgendes ist die Theorie dieses Verfahrens: Das Kochsalz und das schwefelsaure Kupferoxyd des Magistrals zersetzen sich gegenseitig zu Einfach-Chlorkupfer und schwefelsaurem Natron.

Das metallische Silber verwandelt sich mit dem Einfach-Chlorkupfer in Chlorsilber und Halb-Chlorkupfer. Das Halb-Chlorkupfer löst sich in der Kochsalzlösung auf, und wirkt auf das Schwefelsilber, wobei Halb-Schwefelkupfer und Chlorsilber entsteht. Das Quecksilber zersetzt seinerseits das Chlorsilber; es verwandelt sich in Halb-Chlorquecksilber; das Silber wird metallisch abgeschieden und verbindet sich mit dem übrigen Quecksilber.

In ähnlicher, aber weit vollkommnerer Weise geschieht das Ausbringen des Silbers aus den Erzen nach dem sogenannten Freiberger Amalgamationsverfahren. Die Bildung des Chlorsilbers erfolgt hierbei auf trocknem Wege, indem die silberhaltigen Erze mit Schwefeleisen oder Schwefelkupfer und Kochsalz geröstet werden. Es wird hierbei Chlor frei, und dieses verbindet sich sowohl mit dem freien, als dem an Schwefel gebundenen Silber.

Die Zersetzung des Chlorsilbers geschieht ferner durch Eisen; die gerösteten Erze werden mit Wasser und Eisen in grossen, um eine Achse drehbaren Fässern innig gemengt, und hierauf erst mit Quecksilber behandelt, welches das feinzertheilte Silber aufnimmt und ansammelt. Das durch Waschen für sich erhaltene Amalgam wird in eisernen Retorten destillirt, wobei das Silber zurückbleibt. Der Quecksilberverbrauch ist hierbei weit geringer als bei dem amerikanischen Verfahren.

Gold.

Aequivalent: Au = 196,4.

678. Das zu den Münzen oder Schmucksachen verwendete Gold ist nicht rein, sondern mit Kupfer, häufig auch mit Silber legirt, wodurch es eine grössere Härte erhält. Man stellt das Gold in reinem Zustande dar, indem man Goldmünzen in Königswasser auflöst, und durch Verdampfen bei gelinder Wärme die überschüssige Säure entfernt. Den Rückstand löst man in Wasser auf, und trennt hierdurch häufig eine geringe Menge beigemengten Chlorsilbers; die Lösung selbst versetzt man mit überschüssigem schwefelsaurem Eisenoxyd, wodurch das Gold metallisch, als ein braunes Pulver gefällt wird. Folgende Gleichung stellt die hierbei stattfindende Zerlegung dar:

$AuCl_3 + 6(FeO . SO_3) = Au + 2(Fe_2O_3 . 3SO_3) + Fe_2Cl_3$.

Den Niederschlag digerirt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und nach sorgfältigem Auswaschen schmilzt man ihn in einem hessischen Tiegel mit etwas Borax und Salpeter.

Das Gold besitzt eine charakteristische gelbe Farbe; sein specif. Gewicht beträgt 19,3. Es schmilzt in starker Weissglühhitze, einer Temperatur, die man auf etwa 1200° des Luftthermometers schätzt. In sehr starker Hitze entwickelt es merkliche Dämpfe. So verwandelt sich ein Golddraht in Dampfform, wenn man eine sehr starke elektrische Batterie sich durch ihn entladen lässt. Hält man hierbei einen Bogen Papier unter den Draht, so wird dasselbe durch das darauf sich niederschlagende feinzertheilte Gold braun gefärbt. Nimmt man statt des Papierbogens ein Silberblech, so wird dieses vergoldet. Auch zwischen den Kohlenspitzen einer starken galvanischen Säule entwickelt eine Goldkugel sehr reichliche Dämpfe.

Das Gold ist von allen Metallen am geschmeidigsten (235.), in dünnen Blättchen ist es durchsichtig und lässt ein schön grünes Licht durchgehen. Man kann das Gold durch Schmelzung krystallisiren und erhält es hierbei in Würfeln, an welchen noch andere Flächen sich zeigen. Das in der Natur zuweilen in sehr schönen Krystallen vorkommende Gold besitzt die nämliche Krystallform.

Das Gold verbindet sich bei keiner Temperatur direct mit Sauerstoff; Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es nicht an, Königswasser löst es dagegen leicht zu Dreifach-Chlorgold, $AuCl_3$, auf. Das Gold wird von Chlorwasserstoffsäure auch aufgelöst, wenn man einen Körper hinzubringt, der im Stande ist, Chlor daraus frei zu machen, wie z. B. Manganhyperoxyd, Chromsäure u. s. w. Chlor oder Brom greifen das Gold schon in der Kälte lebhaft an, Jod wirkt aber nur schwach darauf ein.

Der Schwefel greift bei keiner Temperatur das Gold direct an, und Schwefelwasserstoff wird von ihm nicht zersetzt. Schmilzt man dagegen Gold mit alkalischen Mehrfach-Schwefelmetallen, so wird es stark, unter Bildung von Sulfosalzen angegriffen, worin das Schwefelgold, AuS_3, die Rolle der Sulfosäure spielt. Das Arsen verbindet sich in der Hitze mit dem Gold, und macht dasselbe sehr spröde.

Das Gold wird weder beim Schmelzen mit Alkalihydraten, noch mit Salpeter angegriffen.

Verbindungen des Golds mit Sauerstoff.

679. Man kennt zwei Verbindungen des Golds mit Sauerstoff:

1. Das Goldoxydul, AuO;
2. das Goldoxyd, AuO_3.

Keins von beiden Oxyden verbindet sich mit Sauerstoffsäuren zu Salzen.

Man stellt das Goldoxydul, AuO, durch Zersetzung des Einfach-Chlorgolds, AuCl, mit verdünnter Kalilösung dar, und erhält es als tief violett gefärbtes Pulver, welches bei etwa 250° unter Entwickelung von Sauerstoff sich zersetzt. Die Sauerstoffsäuren zeigen keine Einwirkung auf diese Verbindung, Chlorwasserstoffsäure zerlegt sie aber; unter Freiwerden von metallischem Gold wird Dreifach-Chlorgold aufgelöst.

Zur Darstellung des Goldoxyds, AuO_3 (wegen seiner Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden, auch wohl Goldsäure genannt), digerirt man eine Lösung von Dreifach-Chlorgold in der Wärme mit Magnesia, und erhält hierdurch eine unlösliche Verbindung von Goldoxyd mit Magnesia, vermengt mit überschüssiger Magnesia. Man kocht den Absatz mit Salpetersäure, worin unter Zurücklassung von Goldoxyd die Magnesia sich löst. Man kann das Goldoxyd auch durch genaue Sättigung der Lösung von Dreifach-Chlorgold mit kohlensaurem Natron und Kochen der Flüssigkeit darstellen. Ein grosser Theil des Goldes scheidet sich hierbei als Goldoxyd ab, ein anderer Theil bleibt in Lösung, wird aber gefällt, wenn man zuerst einen Ueberschuss von Kali und hierauf Essigsäure zusetzt.

Das wasserhaltige Goldoxyd ist ein gelbes oder braunes Pulver, das schon bei gelinder Wärme sein Wasser verliert. Es zerfällt gegen 250° in Gold und Sauerstoff, und wird auch schon in niederer Temperatur durch den Einfluss des Sonnenlichtes zersetzt. Durch desoxydirend wirkende Stoffe wird es in Metall verwandelt, und fast alle organischen Säuren, sowie auch Alkohol, bringen diese Umänderung hervor. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich zu Dreifach-Chlorgold auf. Die stärksten Sauerstoffsäuren gehen mit dem Goldoxyd keine bestimmten Verbindungen ein, aber von den Lösungen der Alkalihydrate wird es in der Kälte leicht aufgenommen; es bilden sich hierbei goldsaure Alkalien, welche durch Abdampfen in krystallisirter Form erhalten werden können.

Giesst man wenig Ammoniak in eine Lösung von Dreifach-Chlorgold, so fällt eine explodirende Verbindung nieder, worin gleichzeitig Goldoxyd, Ammoniak und Chlor enthalten ist. Bei der Digestion mit überschüssigem Ammoniak verwandelt sich dieser Körper in einen weit lebhafter detonirenden Stoff (Knallgold genannt), eine einfache Verbindung von Goldoxyd mit Ammoniak, $AuO_3 + 2 NH_3$.

Verbindungen des Golds mit Chlor.

680. Beim Auflösen von Gold in Königswasser wird eine gelbe Lösung von Dreifach-Chlorgold, $AuCl_3$, erhalten, welche bei langsamem Verdunsten an trockner Luft gelbe Krystalle, eine Verbindung von Dreifach-Chlorgold mit Wasser, abscheidet. Beim Verdampfen der Lösung zur Entfernung der überschüssigen Säure, nimmt sie eine braune Farbe an, und es hinterbleibt eine zerfliessliche braune Masse, welche sich leicht in Alkohol und in Aether auflöst. Der Aether nimmt das Dreifach-Chlorgold selbst leichter als Wasser auf, denn wenn man eine wässerige Lösung des Chlormetalls mit Aether schüttelt, so nimmt der über der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Aether fast alles Chlorgold auf.

Das Dreifach-Chlorgold bildet mit den meisten Chlormetallen lösliche Doppelsalze, die man durch Verdunsten der gemischten Lösungen in gelben, wasserhaltigen Krystallen erhält. Das Dreifach-Chlorgold-Kalium, $KCl + AuCl_3 + 5 HO$, und das Dreifach-Chlorgold-Ammonium, $NH_4Cl + AuCl_3 + 2 HO$, verlieren bei 100° leicht das Krystallwasser und färben sich roth.

Das Einfach-Chlorgold, AuCl, stellt man durch Erhitzen von Dreifach-Chlorgold auf 200° dar, wobei Chlor entweicht, und ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver hinterbleibt.

Verbindungen des Golds mit Cyan.

681. Bringt man eine Lösung von Dreifach-Chlorgold zu Cyankaliumlösung, so scheidet sich aus der concentrirten Flüs-

sigkeit ein Doppelsalz, $KCy + AuCy_3$, in farblosen, wasserhaltigen Krystallen ab. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird das Cyankalium zersetzt, und beim Abdampfen erhält man Dreifach-Cyangold, $AuCy_3$ (vielleicht in Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure), in tafelförmigen Krystallen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Durch Auflösen von Knallgold (679.) in kochender Cyankaliumlösung erhält man beim Erkalten farblose Krystalle von Einfach-Cyangold-Kalium, $KCy + AuCy$, die auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Einfach-Cyangold, $AuCy$, als gelbes krystallinisches in Wasser unlösliches Pulver abscheiden.

Goldpurpur.

682. Mit dem Namen Goldpurpur von Cassius bezeichnet man einen Gold, Zinn und Sauerstoff enthaltenden Körper, welcher in der Porcellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother und purpurner Farben verwendet wird. Dieser Goldpurpur wird auf verschiedene Weise bereitet; er besitzt nicht immer dieselbe Zusammensetzung, und die Chemiker sind verschiedener Ansicht über die Natur desselben. Gewöhnlich stellt man den Goldpurpur durch Vermischen einer hinreichend verdünnten Lösung von Dreifach-Chlorgold mit einem Gemenge von Einfach- und Zweifach-Chlorzinn dar. Der aus sehr verdünnten Lösungen sich abscheidende Niederschlag ist schön purpurn gefärbt, aus concentrirten Flüssigkeiten fällt er mit brauner Farbe.

Man kann endlich den Goldpurpur noch dadurch darstellen, dass man zuerst 1 Thl. Gold, $\frac{1}{2}$ Thl. Zinn und 4 oder 5 Thle. Silber in einem Tiegel zusammenschmilzt, und die Legirung mit Salpetersäure behandelt. Das Silber löst sich auf, und es hinterbleibt Gold und Zinn mit Sauerstoff verbunden. Der hierdurch erhaltene Goldpurpur bewirkt schöne Farben beim Einschmelzen auf Porcellan, und je nach dem Verhältniss von Gold und Zinn, die man anwendet, lassen sich verschiedene Farbentöne erhalten.

Die Lösung von Dreifach-Chlorgold färbt Leinwand, die Haut, sowie überhaupt organische Gewebe purpurn. Wahrscheinlich rührt diese Färbung von entstandenem Goldoxyd her, denn die Flecken werden beim Reiben nicht metallglänzend;

dies geschieht aber im Gegentheil nach kurzer Zeit, wenn man sie in einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche in das Sonnenlicht bringt.

Goldlegirungen.

683. Das Gold findet im reinen Zustande fast keine Verwendung, weil es zu weich ist, und man legirt es daher mit einer geringen Menge von Kupfer oder Silber. Diese Legirungen sind leichter schmelzbar als reines Gold.

Die Goldmünzen besitzen in Frankreich einen Gehalt von $^{900}/_{1000}$ Gold, und das Gesetz erlaubt eine Abweichung von $^{2}/_{1000}$ über oder unter den bestimmten Gehalt. Die preussischen Friedrichsd'or haben fast denselben Gehalt, aber die holländischen und österreichischen Dukaten sind weit reicher an Gold, ihr Gehalt beträgt $^{974}/_{1000}$. Der Gehalt der Goldlegirungen an Gold wird in Deutschland gewöhnlich dadurch bezeichnet, dass man angiebt, wie viel Karat Gold in einer Mark (à 24 Karat) der Legirung enthalten sind. Jeder Karat enthält 12 Grän; 18karätiges Gold enthält z. B. in 24 Thln. 18 Thle. reines Gold, oder sein Gehalt ist $^{18}/_{24} = {}^{750}/_{1000}$. In Frankreich dürfen gesetzmässig nur Legirungen von dreierlei Goldgehalt verarbeitet werden, nämlich von $^{750}/_{1000}$, oder $^{840}/_{1000}$ oder $^{920}/_{1000}$, und es ist hierbei eine Abweichung von $^{3}/_{1000}$ unter dem vorgeschriebenen Gehalt erlaubt. Eine Abweichung über den bestimmten Gehalt ist nicht verboten.

Man giebt den Goldwaaren die reine Goldfarbe dadurch, dass man das auf der Oberfläche befindliche Kupfer auflöst. Dies geschieht durch Glühen bei Luftzutritt, wobei das Kupfer sich oxydirt, und hierauf durch Eintauchen in verdünnte Salpetersäure, von welcher das gebildete Kupferoxyd aufgelöst wird. Eine dickere Schicht von reinem Gold erhält man, wenn die Goldwaaren etwa $^{1}/_{4}$ Stunde lang in einem aus Salpeter, Kochsalz, Alaun und Wasser gebildeten Teig liegen bleiben. Das durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Salpeter und Kochsalz freiwerdende Chlor löst Kupfer, Silber und Gold auf, aber letzteres wird sogleich auf den Gegenstand wieder abgeschieden. Die Oberfläche desselben wird hierauf polirt.

Vergoldung und Versilberung.

684. Die Vergoldung kupferner oder bronzener Gegenstände geschah früher nur mittelst Goldamalgams; seit einigen Jahren wird sie hauptsächlich auf galvanischem Wege ausgeführt.

Die Gegenstände aus Bronze müssen vor der Vergoldung mehreren Operationen unterworfen werden; zuerst macht man sie glühend, und taucht sie hierauf in verdünnte Schwefelsäure, worin das auf der Oberfläche entstandene Oxyd sich löst; zuweilen taucht man sie selbst einen Augenblick in concentrirte Salpetersäure, wodurch eine noch vollständigere Entfernung der äussersten Schicht erzielt wird. Auf diese so gereinigte Oberfläche trägt man nun das Goldamalgam mittelst der messingenen Kratzbürste auf, welche zuerst in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul eingetaucht und nachher gegen das Goldamalgam gedrückt wird, so dass ein Theil davon hängen bleibt. Man stellt die Gegenstände auf einen über Kohlen erhitzten Rost, der sich in einem gut ziehenden Rauchfang befindet, um die für die Gesundheit des Arbeiters schädlichen Quecksilberdämpfe vollständig abzuleiten. Die vergoldeten Gegenstände werden hierauf mit einer in Essig getauchten Bürste gereinigt, und die Theile derselben, welche Glanz erhalten sollen, polirt.

Nimmt man statt des Goldamalgams ein Silberamalgam, und verfährt in gleicher Weise, so kann man Kupfer, Bronze und Messing versilbern. Die an verschiedenen Apparaten, z. B. an Barometern, angebrachten Theilungen von Messing versilbert man gewöhnlich, indem man mittelst eines feuchten Korkpfropfens eine innige Mischung von 1 Thl. Chlorsilber, 2 Thln. kohlensaurem Kali, 1 Thl. Kochsalz und $^2/_3$ Thl. Kreide dagegen reibt. Das Kupfer und das Zink des Messings zersetzen hierbei das Chlorsilber, und der Gegenstand überzieht sich mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Silber.

Vergoldung durch Eintauchen.

685. Dieses Verfahren, welches hauptsächlich zur Vergoldung kupferner Schmucksachen angewendet wird, beruht darauf, dass das Gold durch andere Metalle aus seinen Lösungen abgeschieden wird und dabei den Platz des sich lösenden Metalls einnimmt. Man taucht hierbei die vollständig gereinigten Gegenstände in eine kochende Lösung von Dreifach-Chlorgold in koh-

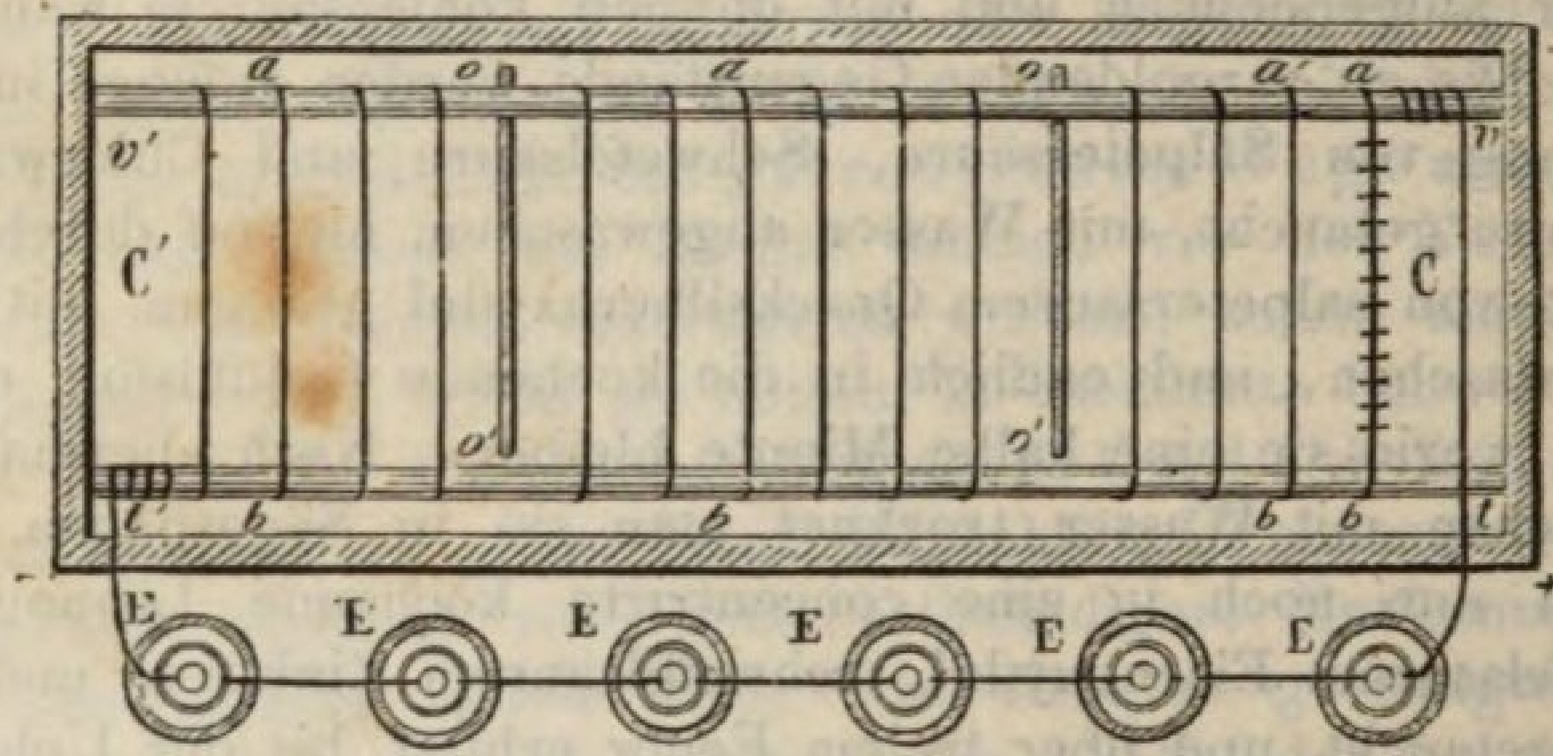
lensauren Alkalien. Das Gold wird zuerst in einer hinreichenden Menge von Königswasser gelöst, die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in warmem Wasser aufgenommen und mit doppelt kohlensaurem Kali versetzt. Die zu vergoldenden Gegenstände werden anfangs in eine Mischung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure getaucht, mit Wasser abgewaschen, hierauf durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gezogen, mit Wasser gewaschen, und endlich in die kochende Goldlösung eingetaucht, worin sie eine halbe Minute bleiben. Nach abermaligem Abwaschen mit Wasser trocknet man sie in Sägespänen. Sie werden nun noch in eine concentrirte kochende Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Zinkoxyd und Salpeter getaucht, und über freiem Feuer erhitzt, bis der Ueberzug braun geworden ist, worauf man sie mit Wasser abwäscht.

Galvanische Vergoldung.

686. Mittelst der galvanischen Vergoldung kann man Gold, in zusammenhängender Schicht und von beliebiger Dicke, auf Kupfer, Messing, Bronze, Eisen, Stahl, Zinn, Silber, Platin u. s. w. auftragen. Durch Anwendung anderer Lösungen kann man in gleicher Weise Kupfer und dessen Legirungen mit Silber, Platin, Kobalt, Zink u. s. w. überziehen. Zu dem galvanischen Verfahren wendet man Lösungen von Cyankalium an, worin man die Cyanverbindung desjenigen Metalls aufgelöst hat, womit man den Gegenstand überziehen will. Dasselbe Bad kann, so zu sagen, unendlich lange benutzt werden, wenn man ein Blech des niederzuschlagenden Metalls hineintaucht, und es mit dem positiven Pol der Batterie verbindet. In dem Maasse, als das gelöste Metall sich auf dem mit dem negativen Pol der Batterie verbundenen Gegenstande absetzt, löst sich eine entsprechende Menge von dem mit dem positiven Pol verbundenen Metall auf, und das Bad behält eine unveränderliche Zusammensetzung, wenn die Oberfläche des Metallblechs der Oberfläche des zu überziehenden Gegenstandes nahezu gleich ist. Zur Vergoldung wendet man am passendsten eine Lösung von 10 Thln. Cyankalium und 1 Thl. Chlorgold in 100 Thln. destillirten Wassers an. Dieses Bad bringt man in einen grossen hölzernen, innen mit Mastix ausgekitteten Behälter CC' (Fig. 163 a. f. S.). Im Inneren desselben befinden sich zwei metallene vergoldete Leisten, vv' und tt', die in der Flüssigkeit untergetaucht sind; tt' steht mit dem negativen Pol der Batterie, vv' mit dem positiven Pol in Verbindung. Zwei grosse

Bleche von Gold, *oo'*, oder kupferne, stark vergoldete Platten tauchen in das Bad und stehen mit *vv'*, daher auch mit dem po-

Fig. 163.



sitiven Pol der Batterie, in Verbindung. Bewegliche Drähte, *ab*, von vergoldetem Messing, welche bei *a* mit Firniss überzogen sind, verbinden *vv'* mit *tt'*, und auf sie werden die zu vergoldenden Gegenstände gelegt.

Die galvanische Batterie ist aus einer mehr oder weniger grossen Anzahl von Kupfer- und Zinkelementen, *E*, die in verdünnte Schwefelsäure tauchen, zusammengesetzt. Das Kupfer des letzten Elementes, welches den positiven Pol bildet, steht mit *vv'*, und das Zink des anderen letzten Elementes, das den negativen Pol bildet, mit *tt'* in Verbindung.

Die zu vergoldenden Gegenstände werden wie bei der Feuervergoldung gereinigt, und je nach der Dicke der Schicht mehr oder weniger lange eingetaucht gelassen; sie überziehen sich dabei mit einer Schicht von Gold, deren Dicke der Zeit proportional ist.

Will man Eisen, Stahl oder Zinn vergolden, so muss man dieselben zuerst oberflächlich mit ein wenig Kupfer überziehen, was dadurch geschieht, dass man sie einige Augenblicke in eine verdünnte Lösung von Cyankupfer in Cyankalium taucht.

Galvanische Versilberung.

687. Die Versilberung wird hauptsächlich bei messingenen oder neusilbernen Gegenständen angewendet; man stellt auf diese Weise Gefässe und Bestecke dar, welche den silbernen Geschirren vollkommen gleichen, und sich sehr gut wie diese gebrauchen lassen. Man kann die Dicke der Silberschicht nach Belieben vergrössern.

Das Versilberungsbad wird aus 100 Thln. destillirtem Wasser,

10 Thln. Cyankalium und 1 Thl. Cyansilber bereitet, und das Verfahren stimmt mit dem bei der Vergoldung beschriebenen genau überein, mit der Ausnahme, dass statt der Goldbleche *oo'* (Fig. 163), Silberbleche angewendet werden. Die versilberten Gegenstände kommen mattweiss aus dem Bad und müssen polirt werden. Nachdem dies geschehen, taucht man sie in Boraxlösung und erhitzt sie in einer Muffel zum Rothglühen; nach dem Erkalten werden sie noch in eine verdünnte Lösung von Schwefelsäure getaucht und getrocknet.

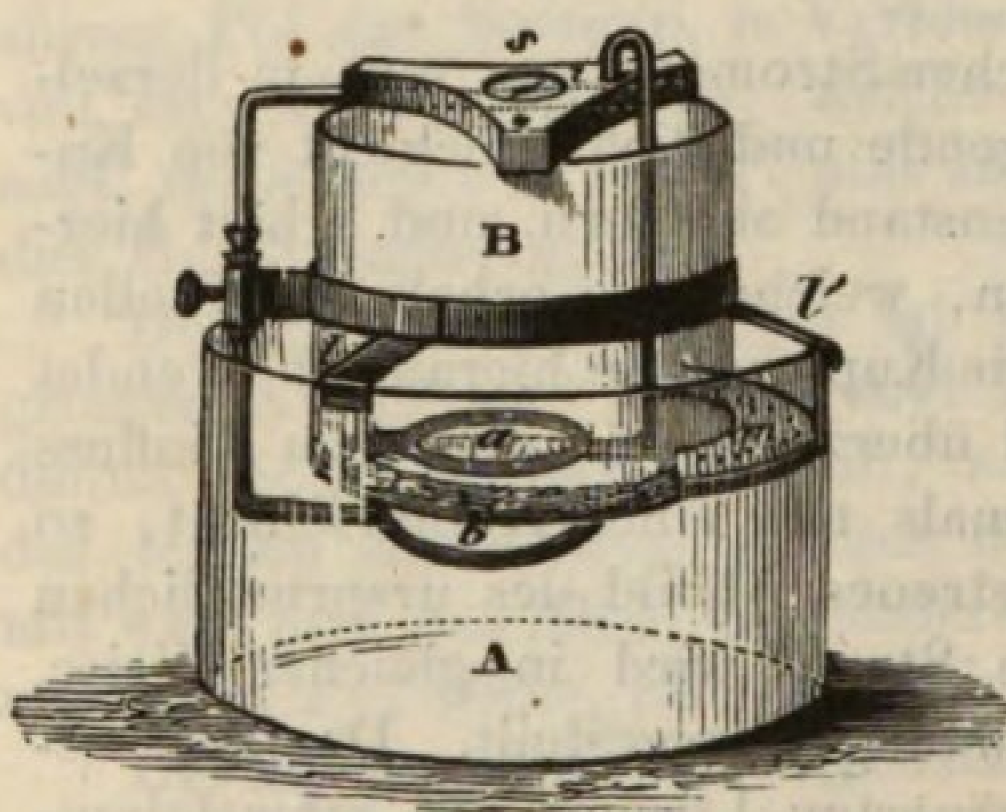
Galvanoplastik.

688. Mittelst des galvanischen Stromes kann man in derselben Weise eine zusammenhängende und dichte Schicht von Kupfer auf einen gegebenen Gegenstand ablagern, und erhält hierdurch einen Abklatsch desselben, welcher die erhabenen Stellen vertieft enthält. Nimmt man die Kupferplatte hierauf ab, wendet sie als eine neue Form an, und überzieht sie unter dem Einfluss des galvanischen Stromes abermals mit einer Kupferschicht, so erhält man ein vollkommen getreues Abbild des ursprünglichen Gegenstandes. Der elektrische Strom wird in gleicher Weise, wie bei der galvanischen Vergoldung, hergestellt. Das Bad besteht aus einer schwach angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, und man bringt die Gegenstände, in dasselbe untergetaucht, mit dem negativen Pol in Verbindung. Der positive Pol der galvanischen Batterie endigt in eine Kupferplatte von nahezu der nämlichen Oberfläche, wie die des zu überziehenden Gegenstandes. Um in dieser Weise eine Medaille z. B. zu reproduciren, stellt man sich zuerst einen vertieften Abdruck dar, entweder mit Gyps (448.) oder mit einem leichtflüssigen Metallgemisch (595.) oder auch mit Gutta Percha. Diese Form wird zuerst durch Eintauchen in eine geschmolzene Mischung von Wachs und Stearinsäure mit einer dünnen Schicht überzogen, damit sich das Kupfer leicht abnehmen lässt, und hierauf die Oberfläche durch Graphit für Elektricität leitend gemacht, wobei der Graphit mittelst eines Pinsels gleichförmig verbreitet wird. Nachdem dies geschehen, taucht man die Form in die Lösung von Kupfervitriol und umgiebt sie mit einem Kupferblech, das mit dem negativen Pol der Säule in Verbindung steht. Man

kann die auf der Form sich abscheidende Kupferschicht zu beliebiger Dicke anwachsen lassen und sie leicht davon trennen, so dass die Form zur Herstellung einer unendlichen Anzahl von Abdrücken dienen kann. Das unter dem Einfluss des galvanischen Stromes sich abscheidende Kupfer bildet krystallinische Körner, die bei schwachem Strom eine sehr geringe Ausdehnung besitzen. Der beim Anschlagen des Metalls entstehende Ton zeigt leicht, dass es niemals so dicht wie das geschmolzene oder gewalzte Kupfer ist.

Zur galvanoplastischen Abbildung von Medaillen braucht man keine besondere galvanische Batterie, sondern kann den Versuch in der Weise vorrichten, dass der galvanische Strom in dem Bade selbst erzeugt wird. Die Figur 164 stellt den hierzu gewöhnlich benutzten kleinen Apparat dar : *A* ist ein mit einer gesättigten Kupfervitriollösung gefülltes Glasgefäss; damit trotz der Abscheidung des Kupfers die Lösung fortwährend gesättigt bleibe, bringt man auf die Unterlage *m* Krystalle von Kupfervitriol. Ein an beiden Enden offener Glascylinder *B* wird durch die Stützen *l*, *l'*, *l''* in dem Inneren des Gefässes *A* erhalten;

Fig. 164.



das untere Ende dieses Cylinders ist durch eine poröse Haut, z. B. eine Kalbsblase, die man umbindet, geschlossen. In den inneren Cylinder *B* bringt man verdünnte Schwefelsäure. Zwei Metallringe, *a* und *b*, welche durch oben sich vereinigende Metalldrähte verbunden sind, tauchen, der eine *b* in die Kupfervitriollösung, der andere *a* in die verdünnte Schwefelsäure; diese beiden Ringe sind daher durch die poröse Haut getrennt. Auf den Ring *a* legt man eine amalgamirte Zinkplatte, auf den Ring *b* die gehörig vorbereitete Form, auf welcher sich das Kupfer niederschlägt. Wenn man bei *s* eine kleine Magnetnadel anbringt, so kann man durch die Ablenkung derselben die Stärke des Stroms beurtheilen.

Probiren der Goldlegirungen.

689. Die Leg'rungen des Goldes mit Kupfer lassen sich durch Zusammenschmelzen mit Blei und Abtreiben auf die nämliche Weise analysiren, wie bei den Legirungen des Silbers mit Kupfer angegeben wurde (674.). Enthält die Legirung kein Silber, so giebt das Gewicht des hierbei zurückbleibenden Goldkorns fast genau die Menge des in der angewendeten Legirung enthaltenen reinen Goldes an. Bei silberhaltigem Gold bleibt aber auch das Silber nebst dem Gold nach beendigtem Abtreiben zurück. Nach diesem Verfahren lässt sich indessen der Goldgehalt nicht genauer als auf $^{3}/_{1000}$ bestimmen.

Zur genauen Bestimmung des Goldgehalts einer Legirung von Gold, Silber und Kupfer schmilzt man dieselbe zuerst bei gelinder Wärme mit Blei und Silber zusammen, treibt das Gemisch auf der Kapelle in der Muffel ab, und behandelt die zurückbleibende Legirung von Gold und Silber mit überschüssiger Salpetersäure, wobei das Silber sich löst und reines Gold zurückbleibt. Die Analyse giebt aber nur bei einem gewissen Verhältniss des Goldes zu Silber genaue Resultate. Bei zu geringem Silbergehalt hüllt das Gold das Silber ein, und hindert die Auflösung desselben in Salpetersäure; bei zu grossem Silbergehalt löst sich wohl alles Silber auf, aber das Gold scheidet sich hierbei pulverförmig ab und lässt sich nur schwierig ohne Verlust sammeln und wägen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass das günstigste Verhältniss $^{1}/_{4}$ Gold zu $^{3}/_{4}$ Silber ist; hierbei ist das nach der Behandlung mit Salpetersäure hinterbleibende Gold rein und besitzt ferner die Gestalt der ursprünglichen Legirung, so dass man es leicht aus dem Glase nehmen, trocknen und wägen kann. Man nennt dieses Verfahren daher: die Scheidung durch die Quart. Die Menge von Silber, welche man der Goldlegirung zusetzen muss, wechselt daher mit dem Goldgehalt; für die gewöhnlichen Goldmünzen nimmt man auf 0,500 Grm. der Goldlegirung 1,350 Grm. Silber und 5 Grm. Blei.

Metallurgie des Goldes.

690. Das Gold kommt fast nur gediegen vor; zuweilen ist es rein, aber meistens mit veränderlichen Mengen von Silber verbunden.

Das gediegene Gold wird besonders im Quarzsande gefunden, der im Alluvium häufig ausgedehnte Strecken überzieht, und von der Zerstörung krystallinischer Felsarten herrührt. Die bedeutende Schwere des Goldes hat die Fortführung desselben mit den anderen Mineralien, mit welehen es ursprünglich vermengt war, gehindert, und seine Unveränderlichkeit durch chemische Agentien hat es in metallischen Blättern erhalten. Die Hauptlager von goldhaltigem Sand sind in Brasilien, Mexico, Chili, am Ural und Altaïgebirge in Sibirien, und endlich in Californien, sowie in Australien, woselbst kürzlich Goldlager entdeckt wurden, welche alle bis dahin bekannten an Reichthum weit übertreffen. Gewöhnlich kommt das Gold in dem Sand in Gestalt von Blättchen oder auch kleinen, abgerundeten Körnern vor; zuweilen findet man aber auch grössere Massen, von der Grösse einer Nuss bis zu mehrere Pfund schweren Stücken. Am Ural hat man z. B. einen 72 Pfund schweren Goldklumpen gefunden.

Der Sand vieler Flüsse, welche aus Urgebirgen kommen, enthält Goldblättchen beigemengt; dies ist z. B. der Fall beim Rhein, Inn, Isar, Donau, Garonne u. s. w.; das Gold ist indessen in zu kleinem Verhältniss beigemengt, als dass man vortheilhaft eine regelmässige Gewinnung darauf gründen könnte, aber die Einwohner beschäftigen sich häufig, wenn an anderer Arbeit Mangel ist, mit dem Waschen des Goldes. Die in dem Flusssand zertheilten Goldblättchen sind gewöhnlich ausserordentlich dünn; häufig gehen 20 Stück auf ein Milligramm.

In Sibirien lässt sich das Gold aus Sand, welcher weniger als 0,000001 Gold enthält, nicht mehr vortheilhaft darstellen; der Rheinsand enthält gewöhnlich nur $\frac{1}{8}$ dieser Menge.

Das Gold kommt auch in Verbindung mit Tellur (als Blättertellur, Schrifttellur) in einigen Bergwerken Siebenbürgens vor. In Brasilien findet sich eine Legirung von Gold, Silber und Palladium in kleinen Krystallblättern. Es giebt ferner in Gängen des Urgebirges fast keinen Eisenkies, der nicht ein wenig Gold enthielte, und zuweilen kommt selbst so viel darin vor, dass man es mit Vortheil daraus gewinnen kann.

Das Goldwaschen geschieht auf sehr einfache Weise durch ein Schlemmverfahren, und wird häufig in hölzernen Bütten ausgeführt. In anderen Fällen breitet man den Sand auf einem geneigten Brett aus und lässt Wasser darüber fliessen. Das Brett enthält querüber eine Reihe von Einschnitten, worin das Gold und die schweren Mineralien sich ansammeln. Der hierdurch erhaltene goldreichere Sand wird mit Quecksilber behandelt,

worin das Gold sich löst. Durch Abdestilliren des Quecksilbers wird es in fester Form erhalten.

Eine nicht unbedeutende Menge Gold wird bei dem Affiniren des Silbers gewonnen. Alles unmittelbar aus den Erzen dargestellte Silber enthält nämlich eine gewisse Menge von Gold, welche bei dem Auflösen des Silbers in Salpetersäure oder concentrirter kochender Schwefelsäure hinterbleibt. Man verfährt hierbei jetzt meistens in der Weise, dass man die Silberlegirung in gusseisernen Kesseln mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wobei das Kupfer und Silber sich in schwefelsaures Kupferoxyd und Silberoxyd verwandeln und zum grössten Theile lösen. Die klare Lösung wird in bleierne, mit kaltem Wasser gefüllte Gefässe gegossen, und das im Kessel zurückbleibende Gold mit einer neuen Portion Schwefelsäure gekocht und mit Wasser gewaschen, wodurch es frei von Kupfer und Silber erhalten wird. Aus dem schwefelsauren Silberoxyd in der Bleipfanne wird durch Einbringen von Kupferblechen das Silber in reinem Zustande gefällt; das hierbei in grosser Menge erhaltene schwefelsaure Kupferoxyd wird durch Abdampfen krystallisirt. Selbst wenn der Goldgehalt nur $^1/_{12}$ bis $^1/_{20}$ Proc. beträgt, lässt es sich von dem Silber noch mit einem kleinen Vortheil abscheiden.

Platin.

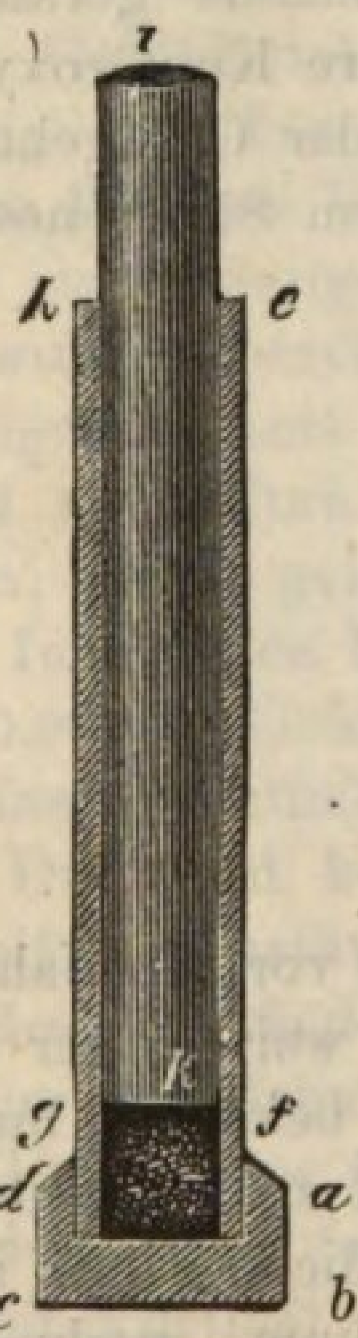
Aequivalent: Pt = 98,6.

691. Das Platin wurde erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts nach Europa eingeführt, ist aber schon weit länger in Amerika unter dem spanischen Namen **Platina** bekannt; man wendete es indessen nicht an, weil man es nicht zu bearbeiten verstand. Das zu Geräthschaften verarbeitete käufliche Platin ist fast rein und enthält gewöhnlich nur etwas Iridium, wodurch seine Härte vermehrt, seine Geschmeidigkeit aber vermindert wird. Zur Darstellung von ganz reinem Platin löst man käufliches Platin, wozu man in den Laboratorien gewöhnlich unbrauchbar gewordene Platingeräthschaften anwendet, in Königswasser auf, indem man das Metall zuerst mit viel Chlorwasserstoffsäure übergiesst und allmälig Salpetersäure in kleinen Antheilen zusetzt, bis die völlige Lösung stattgefunden hat. Man verdampft zur

Entfernung der überschüssigen Säure zur Trockne, löst den Rückstand wieder in Wasser auf und setzt so lange dünne Kalkmilch zu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Hierbei werden die fremden Metalloxyde, aber kein Platin gefällt; man filtrirt die Lösung vom Niederschlag ab, neutralisirt sie mit Chlorwasserstoffsäure, und versetzt sie mit Salmiaklösung. Es scheidet sich hierbei ein gelber Niederschlag, eine Verbindung von Zweifach-Chlorplatin mit Salmiak, ab, $PtCl_2 + NH_4Cl$, den man mit kaltem Wasser auswäscht, trocknet und gelinde glüht. In der Hitze entweicht der Salmiak und das Chlor des Chlorplatins, so dass nur metallisches Platin in Gestalt einer grauen, porösen, schwammartigen Masse (sogenannter Platinschwamm) hinterbleibt.

Der Platinschwamm lässt sich leicht in compactes Platin überführen; man bringt ihn mit Wasser in den messingenen Cylinder *efgh* (Fig. 165), der unten auf einem Stahlstück *abcd* steht, und in welchen ein stählerner Kolben *ik* passt. Nachdem der Cylinder zur Hälfte mit Platinschwamm gefüllt ist, bringt man den Kolben ein, drückt ihn in einer starken Presse möglichst tief ein und giebt zuletzt noch einige kräftige Hammerschläge. Der Platinschwamm wird hierbei auf ein kleines Volum zusammengedrückt, und beim Herausnehmen aus dem Cylinder hat man schon eine dichte Scheibe von Platin. Man erhitzt sie im Tiegel zum Weissglühen und bearbeitet sie auf einem Amboss mit dem Hammer. Das Platin ist hierdurch dicht und zusammenhängend geworden, und lässt sich durch Hämmern oder Auswalzen in alle Formen bringen.

Fig 165.



692. Das Platin widersteht der höchsten Hitze des Schmiedefeuers, ohne zu schmelzen, aber es schmilzt im Knallgasgebläse oder zwischen den Kohlenspitzen einer starken Volta'schen Säule. In der Weissglühhitze lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweissen, und auf dieser Eigenschaft beruht die angeführte Darstellungsweise des Platins.

Das Platin hat eine grauweisse Farbe und kann grossen Glanz annehmen. In reinem Zustande ist es äusserst geschmeidig, aber schon geringe Beimengungen vermindern diese Eigenschaft ansehnlich. Hinsichtlich seiner Festigkeit steht das reine Platin dem Eisen kaum nach, aber das käufliche iridiumhaltige Platin ist weit leichter zerreissbar, so dass ein 2 Millimeter dicker Draht

häufig kaum eine Belastung von 125 Kilogrammen aushält. Die Dichtigkeit des gehämmerten oder gewalzten Platins beträgt 21,5.

Das Platin oxydirt sich bei keiner Temperatur an der Luft, und wird nur von wenigen Säuren angegriffen. Weder Chlorwasserstoffsäure, noch concentrirte Schwefelsäure, noch Salpetersäure haben die geringste Einwirkung auf reines Platin; das mit Silber legirte Platin wird indessen von Salpetersäure aufgelöst. Das Königswasser ist das wahre Lösungsmittel des Platins.

Das Platin wird in der Rothglühhitze von Kali-, Natron- und besonders von Lithionhydrat angegriffen; von den kohlensauren Alkalien wird es nicht verändert. Ein Gemenge von salpetersaurem Kali und Kalihydrat greift es noch leichter als reines Kalihydrat an. Das dichte Platin wird von Schwefel Phosphor und Arsen nur allmälig verändert, aber der Platinschwamm verbindet sich mit diesen Metalloïden ziemlich leicht zu schmelzbaren und spröden Körpern. Eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift das Platin an, und dies ist gewöhnlich die Ursache, weshalb die Platintiegel in den Laboratorien allmälig zerstört werden, da man sie häufig im Kohlenfeuer erhitzt. Die Platintiegel halten sich vollkommen gut, wenn man die Berührung derselben mit glühenden Kohlen verhindert; man stellt sie in hessische Tiegel und bringt auf deren Boden gebrannten Kalk oder Magnesia.

693. Das metallische Platin kann auch in sehr fein zertheilter Form dargestellt werden, so dass es das Licht nicht zurückwirft und schwarz erscheint. Man nennt es deshalb **Platinschwarz**; in diesem Zustande besitzt es merkwürdige Eigenschaften, bei welchen wir einen Augenblick verweilen wollen. Man stellt das Platinschwarz durch Reduction des Platins aus seinen Lösungen mittelst einer leicht verbrennlichen organischen Substanz dar. Gewöhnlich kocht man eine Lösung von Zweifach-Chlorplatin mit kohlensaurem Natron und Zucker; es entsteht hierbei Chlornatrium, und der Sauerstoff des hierdurch freigewordenen Platinoxyds wirft sich auf den Zucker und verbrennt denselben zu Wasser und Kohlensäure; das Platin scheidet sich metallisch aus; es wird auf einem Filter gesammelt und zwischen mehrfach zusammengelegtem Fliesspapier getrocknet.

Man kann das Platinschwarz auch durch Auflösen von Einfach-Chlorplatin ($PtCl$) in kochender Kalilauge unter allmäligem Zusatz von Alkohol, wobei jedesmal ein lebhaftes Aufbrausen entsteht und Platinschwarz niederfällt, darstellen.

Das feinzertheilte metallische Platin besitzt die Eigenschaft, Gase in grosser Menge aufzunehmen und zu verdichten. Beim

Verweilen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas nimmt 1 Volum Platinschwarz mehrere Hundert Volume Sauerstoff auf, und erlangt dadurch die Eigenschaft, sehr lebhafte Verbrennungserscheinungen zu bewirken. Giesst man auf solches Platinschwarz z. B. einen Tropfen absoluten Alkohol, so entzündet sich derselbe und das Platin wird glühend.

Diese Eigenschaft des Platinschwarzes kommt, obwohl in geringerem Grade, auch dem Platinschwamm und selbst dem Platinblech zu. Wir haben (53.) gesehen, dass Knallgas, wenn man ein Stückchen Platinschwamm hineinwirft, sogleich explodirt; in gleicher Weise entzündet sich ein Strom Wasserstoffgas, wenn er auf ein in der Luft befindliches Stück Platinschwamm geleitet wird. Hierauf beruht die Einrichtung der Döbereiner'schen Zündmaschinen.

Das dichte, gehämmerte Platin zeigt bei gewöhnlicher Temperatur diese Eigenschaft nicht mehr, aber bei 200° leitet es die Verbrennung mancher Körper ein. Bringt man über dem Dochte einer Alkohollampe (Fig. 166) eine Spirale von Platindraht an, zündet die Lampe an, so dass das Platin glühend wird, und bläst hierauf die Flamme aus, ohne jedoch dabei das Platin zu stark abzukühlen, so bleibt dieses fortwährend glühend. Der aus dem angebrannten Dochte sich entwickelnde Alkoholdampf verbrennt an der Luft, sobald er mit dem Platin in Berührung kommt, und entwickelt dabei genug Wärme, um die Spirale glühend zu erhalten. Der Versuch gelingt noch besser, wenn man dem Alkohol etwas Aether zusetzt.

Fig. 166.



Fig. 167.



Giesst man in ein Standglas wenig Aether (Fig. 167), und bringt eine vorher zum Rothglühen erhitzte Platinspirale hinein, die an einem das Glas unvollständig schliessenden Pappendeckel befestigt ist, so bleibt diese Spirale während langer Zeit glühend. Die Alkohol- und Aetherdämpfe erleiden in diesen Versuchen nur eine unvollständige Verbrennung und verwandeln sich hierbei in flüchtige Producte von saurem und erstickendem Geruch.

Das mit Sauerstoff gemengte Ammoniakgas verwandelt sich in Berührung mit Platinschwamm in Salpetersäure. Die Oxyde des Stickstoffs werden dagegen, wenn sie mit Wasserstoffgas vermengt sind, durch Platinschwamm in Ammoniak verwandelt. Zum Gelingen dieser Versuche ist es nöthig, den Platinschwamm in

einer Glasröhre auf 150—200° zu erhitzen und das Gasgemenge durchzuleiten.

Der Platinschwamm verliert nach einiger Zeit diese Eigenschaft, erhält sie aber wieder, wenn er einige Augenblicke mit Salpetersäure gekocht und hierauf geglüht wird. Auch das Platinschwarz hört nach einiger Zeit auf, wirksam zu sein, man muss es alsdann mit Salpetersäure erhitzen, mit Wasser abwaschen und bei gelinder Wärme trocknen. Beim starken Erhitzen verliert das Platinschwarz bedeutend an Wirksamkeit.

Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

694. Das Platin vereinigt sich nicht direct mit dem Sauerstoff, ausser wenn es rothglühend mit kaustischen Alkalien sich in Berührung befindet. Man kennt zwei Sauerstoffverbindungen des Platins:

1) Platinoxydul, PtO;
2) Platinoxyd, PtO_2.

Diese beiden Oxyde sind schwache Basen, und jedes von ihnen bildet mit den starken Säuren eine Reihe von Salzen. In der Hitze werden sie leicht mit Hinterlassung von metallischem Platin zersetzt.

Man stellt das Platinoxydul, PtO, aus dem Einfach-Chlorplatin durch Behandlung mit Kalilauge dar; dasselbe verwandelt sich hierbei in ein dunkelbraunes Pulver von Platinoxydulhydrat. Von einer concentrirten Kalilösung wird dasselbe unter brauner Färbung aufgenommen. Beim Erwärmen verliert das Hydrat zuerst sein Wasser, später seinen Sauerstoff. Das Platinoxydulhydrat löst sich in Säuren mit tief brauner Farbe auf; Salmiak fällt die Lösung nicht.

Das Platinoxyd, PtO_2, erhält man in Verbindung mit Wasser als voluminösen, braunen Niederschlag: $PtO_2 + 2HO$, wenn man zu salpetersaurem Platinoxyd die Hälfte der zur vollständigen Zersetzung des Salzes erforderlichen Menge von Kali setzt. Nimmt man mehr Kali, so enthält der Niederschlag eine gewisse Menge von Kali gebunden. Das Hydrat schwärzt sich beim gelinden Erwärmen und verliert sein Wasser; bei stärkerem Erhitzen geht auch der Sauerstoff weg. Das Platinoxydhydrat löst sich in den Säuren mit orangegelber Farbe auf; das erhitzte

Oxyd löst sich nicht. Das Platinoxyd verbindet sich auch mit den Basen, namentlich mit den Alkalien und alkalischen Erden, zu unlöslichen Salzen, welchen nur durch Säuren die Basis entzogen werden kann.

Platinoxydsalze.

695. Die Salze des Platinoxyduls bieten wenig Interesse dar und sind sehr wenig untersucht; sie bilden braune Lösungen, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen sind. Die Platinoxydsalze sind orangegelb gefärbt; Kali fällt aus ihnen einen braunen, im Ueberschuss von Kali unlöslichen Niederschlag. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarze Niederschläge, die sich auf Zusatz von viel Schwefelammonium wieder lösen. Alle Salze zersetzen sich in der Hitze und hinterlassen metallisches Platin. Eisen, Zink, Kupfer und andere Metalle fällen aus den Lösungen der Salze metallisches Platin in Gestalt eines schwarzen Pulvers. Chlorkalium und Salmiak bewirken in den Platinoxydlösungen krystallinische Niederschläge, Doppelverbindungen von Zweifach-Chlorplatin mit Chlorkalium, oder Chlorammonium ($Pt\,Cl_2 + K\,Cl$) und ($Pt\,Cl_2 + N\,H_4\,Cl$).

In den Laboratorien wendet man als Platinlösung gewöhnlich das Zweifach-Chlorplatin an, dessen Reactionen von den vorher erwähnten durch folgendes Verhalten abweichen. Kali, Ammoniak, kohlensaures Kali und Ammoniak, sowie überhaupt alle Kali- oder Ammoniaksalze schlagen das Platin in Gestalt der obenerwähnten Doppelverbindungen nieder; Natron und die Natronsalze geben keinen Niederschlag.

Verbindungen des Platins mit Chlor.

696. Es giebt zwei Verbindungen des Platins mit Chlor, welche den beiden Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind. Das Einfach-Chlorplatin (Platinchlorür), $Pt\,Cl$, stellt man durch Erhitzen von trocknem Zweifach-Chlorplatin, $Pt\,Cl_2$, dar. Am besten nimmt man das Erhitzen in einem Oelbad vor, erwärmt allmälig auf 200°

und unterhält diese Temperatur, so lange sich noch Chlor entwickelt. Das Zweifach-Chlorplatin verliert die Hälfte seines Chlorgehalts und verwandelt sich in ein dunkelgrünes Pulver. Das Einfach-Chlorplatin kann man auch in Gestalt eines graugrünen Niederschlags durch Einleiten von schwefeliger Säure in eine Lösung von Zweifach-Chlorplatin darstellen, wobei diese keine überschüssige Säure enthalten darf; es bildet sich gleichzeitig Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Das Einfach-Chlorplatin ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kochender Chlorwasserstoffsäure auf. Versetzt man diese Lösung mit Salmiak oder Chlorkalium, so entsteht kein Niederschlag: beim Abdampfen der Lösung scheiden sich schöne Krystalle von löslichen Chlordoppelsalzen aus; die Kaliumverbindung hat die Formel $PtCl + KCl$.

Das Zweifach-Chlorplatin (Platinchlorid), $PtCl_2$, stellt man durch Auflösen von Platin in Königswasser dar; beim Abdampfen in gelinder Wärme und Erkalten scheiden sich wasserhaltige braunrothe Krystalle aus; beim weiteren Verdampfen hinterbleibt eine braune, amorphe, zerfliessliche Masse. Sie löst sich in Wasser mit gelber, wenig rother Farbe auf; die Lösung ist bei einem Gehalt an Einfach-Chlorplatin dunkler gefärbt. Das Zweifach-Chlorplatin löst sich auch in Alkohol und in Aether auf. Es verbindet sich mit vielen Chlormetallen zu Doppelverbindungen, unter welchen das Zweifach-Chlorplatinkalium ($PtCl_2 + KCl$) und das Zweifach-Chlorplatinammonium ($PtCl_2 + NH_4Cl$) (Platinsalmiak) besonders wichtig sind. Man erhält dieselben durch Vermischen der Lösungen von Chlorkalium oder Salmiak und Platinchlorid als gelbe, pulverige Niederschläge. Sie sind in Wasser nur sehr wenig löslich, und unlöslich in Alkohol. Durch Auflösen in kochendem Wasser erhält man sie beim Erkalten in regelmässigen, sehr gut ausgebildeten, orangegelben Octaëdern. Beim Glühen des Platinsalmiaks hinterbleibt nur metallisches Platin als schwammartige Masse; das Chlorplatinkalium hinterlässt ein Gemenge von metallischem Platin und Chlorkalium. Das Chlornatrium geht mit dem Zweifach-Chlorplatin eine ähnliche Verbindung ein; dieselbe ist aber in Wasser und selbst in Alkohol leicht löslich. Aus der Lösung scheiden sich schön gelbe Krystalle von der Formel $PtCl_2 + NaCl + 6HO$ ab. Man benutzt dieses Verhalten in der chemischen Analyse zur Unterscheidung und Trennung von Kalium und Natrium (406.).

Platinbasen.

697. Aus dem Einfach-Chlorplatin entsteht durch Einwirkung

des Ammoniaks eine Anzahl sehr merkwürdiger Verbindungen, welche Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthalten. Sie sind basischer Natur und gehen Verbindungen mit Säuren ein, welche den Ammoniaksalzen vollkommen entsprechend zusammengesetzt sind. Versetzt man die Lösung von Einfach-Chlorplatin in Chlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Ammoniak, so scheiden sich beim Stehen grün gefärbte Krystalle von Einfach-Chlorplatinammoniak, $NH_3 \cdot PtCl$, aus. Kocht man diese Krystalle längere Zeit mit wässerigem Ammoniak, so lösen sie sich auf, und beim Abdampfen scheidet sich chlorwasserstoffsaures Platinamin, $N_2H_5Pt \cdot HCl$, in schönen Nadeln aus. Aus diesem Salze kann man durch Schwefelsäure die Chlorwasserstoffsäure austreiben, und erhält hierdurch schwefelsaures Platinamin, $N_2H_5Pt \cdot HO \cdot SO_3$. Durch Zusatz von Barytwasser kann man die Schwefelsäure entfernen, so dass das Platinamin frei und dann durch Abdampfen in Krystallen von der Formel $N_2H_5Pt + 2HO$ erhalten wird. Das Platinamin ist in Wasser sehr leicht löslich und fast wie Kali ätzend. Erhitzt man diese Krystalle über 110°, so verwandeln sie sich, unter Verlust von 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser in eine neue Basis, Platiniak genannt, $NH_2Pt + HO$, welche in Wasser unlöslich ist und mit Säuren sich zu unlöslichen Salzen vereinigt. Das chlorwasserstoffsaure Platiniak, $NH_2Pt + HCl$, lässt sich auch durch vorsichtiges Erhitzen des chlorwasserstoffsauren Platinamins, so lange noch Ammoniak entwickelt wird, darstellen. Es bildet kleine gelbe Krystalle, die von wässerigem Ammoniak gelöst und in chlorwasserstoffsaures Platinamin verwandelt werden.

Platincyanverbindungen.

698. Beim Schmelzen von Platinschwamm mit Cyankalium bildet sich Einfach-Platincyankalium, $PtCy + KCy$, das bei der Behandlung mit Wasser sich löst und durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Dieselben zeigen Dichroismus, indem sie in gewissen Richtungen betrachtet gelb, in anderen lebhaft blau erscheinen. Mit Metalllösungen vermischt, lassen sich daraus andere Salze gewinnen, welche grossentheils in Wasser löslich sind. Das Platincyanmagnesium, $PtCy + MgCy$, ist be-

sonders prachtvoll; es zeigt eine rothe Körperfarbe, mit metallisch grünem Schein.

Gewinnung des Platins.

699. Das Platin kommt, ähnlich wie das Gold, in gediegenem Zustande in angeschwemmtem Sand vor; die Hauptlager sind am Ural, in Columbien und in Brasilien. Das Platin ist in dem Sand in kleinen Körnern zerstreut, doch hat man schon bis 20 Pfund schwere Stücke gefunden. Der platinhaltige Sand wird gewaschen, und hierdurch ein an Platin sehr reicher Sand erhalten, der ausserdem aber noch die steten Begleiter dieses Metalls, nämlich Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium, sowie auch Gold, Silber, Eisen und Kupfer enthält; endlich sind noch schwere Mineralien, wie Magneteisen, Titaneisen, Chromeisenstein, Schwefelkies u. s. w. beigemengt.

Enthält der platinhaltige Sand einigermaassen ansehnliche Mengen von Gold, so zieht man dieses zuerst mit Quecksilber aus. Das auf mechanische Weise möglichst gereinigte Mineral wird hierauf in Königswasser aufgelöst, wobei man es in Glasballons mittelst des Sandbades erhitzt; man nimmt hierbei einen Ueberschuss von Salpetersäure, und setzt etwas Wasser zu, damit sich möglichst wenig Iridium löse, wodurch das Platin spröde wird. Die gesättigte Platinlösung wird abgegossen, durch ruhiges Stehen geklärt, und hierauf mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt; der gefällte Platinsalmiak wird, wie früher (691.) beschrieben wurde, durch Glühen in metallisches Platin verwandelt.

Palladium.

Aequivalent: Pd = 53,2.

700. Ausser in Platinerzen, worin das Palladium in der Regel ein paar Procente ausmacht, kommt es in einem Golderz von Brasilien vor, aus welchem letzteren es jetzt dargestellt und in den Handel gebracht wird. Man schmilzt den Goldstaub mit Silber zusammen und behandelt die feingekörnte Masse mit Sal-

petersäure, worin Silber und Palladium unter Hinterlassung von Gold sich lösen. Man fällt das Silber durch Chlornatrium aus der Lösung und schlägt hierauf das Palladium durch Zusatz von Cyanquecksilber als Cyanpalladium nieder. Die Verarbeitung des Palladiums geschieht wie die des Platins.

Das Palladium ist ein dem Platin ähnlich sehendes, doch etwas dunkler gefärbtes Metall. Es hat ein specif. Gewicht von 11,8; es schmilzt nicht in dem Feuer der Oefen, aber leicht im Knallgasgebläse. Es lässt sich in der Weissglühhitze schweissen, sowie auch zu dünnen Blättchen und feinem Draht verarbeiten. Beim Erhitzen an der Luft läuft es an, wird aber in stärkerer Hitze wieder metallglänzend. Salpetersäure, Königswasser, sowie erhitztes Schwefelsäurehydrat greifen das Metall an.

701. Das Palladium bildet zwei Oxyde:

Palladiumoxydul, $Pd\,O$, und

Palladiumoxyd, $Pd\,O_2$.

Das Palladiumoxydul hinterbleibt beim gelinden Glühen von salpetersaurem Palladiumoxydul als schwarze metallglänzende Masse, die beim starken Glühen in Metall verwandelt wird. Das salpetersaure Palladiumoxydul wird durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Eindampfen als braunrothe unkrystallinische Masse erhalten. Kohlensaure Alkalien fällen aus der Lösung desselben braunrothes Palladiumoxydulhydrat. Aus löslichen Jodmetallen fällt das salpetersaure Palladiumoxydul sämmtliches Jod als schwarzes Jodpalladium, $Pd\,J$. Man wendet daher Palladiumoxydulsalze zur quantitativen Bestimmung des Jods an, da Chlor- und Brommetalle durch dasselbe nicht gefällt werden. Das Palladiumoxyd, $Pd\,O_2$, wird durch Erhitzen von trocknem Zweifach-Chlorpalladiumkalium mit Kalilauge als ein schwarzes Pulver erhalten, das mit Säuren keine bestimmten Salze bildet.

702. Die den beiden Oxyden entsprechenden Chlorverbindungen lassen sich aus Palladium durch Behandlung mit Königswasser erhalten. Die schwarzbraune Lösung des Metalls enthält Zweifach-Chlorpalladium, $Pd\,Cl_2$, und giebt mit Chlorkalium braunrothe Octaëder von Zweifach-Chlorpalladium-Kalium, $K\,Cl + Pd\,Cl_2$. Dampft man dagegen die Lösung von Zweifach-Chlorpalladium ein, so entweicht Chlor und der Rückstand besteht aus Einfach-Chlorpalladium, das beim langsamen Verdunsten in braunrothen Krystallen hinterbleibt. Mit den Chloralkalimetallen bildet es gelbe oder rothe krystallinische Doppelsalze. Durch Behandlung mit Ammoniak erhält man aus dem Einfach-Chlorpalladium zwei,

den Platinbasen (697.) entsprechend zusammengesetzte Palladiumbasen.

Iridium.

Aequivalent: Ir = 98,7.

703. Das Iridium *) kommt theils mit dem Platin legirt vor, theils ist es als Osmium-Iridium in einzelnen Körnern dem Platinerz beigemengt. Das Osmium-Iridium bleibt bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser unverändert in weissen, metallglänzenden, sehr harten und spröden Krystallkörnern zurück. Mengt man die Körner mit Kochsalz und erhitzt sie in einer Glasröhre zum Glühen in einem Strom feuchten Chlorgases, so verflüchtigt sich Osmiumsäure, die man durch Einleiten des Gases in Kalilauge verdichtet, während das Iridium als Zweifach-Iridiumnatrium zurückbleibt. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, die Lösung eingedampft und geglüht, worauf man das entstandene Iridiumsesquioxydul durch Auslaugen mit Wasser von Chlornatrium befreit. Dieses wird durch Wasserstoffgas unter Anwendung von Wärme reducirt und das entstandene metallische Iridium durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Königswasser von beigemengten Metallen (Eisen, Platin) befreit.

Das Iridium erhält man als graues Pulver von 15,86 specif. Gewicht, das vor dem Knallgasgebläse geschmolzen zu einer weissen, harten und spröden Masse erstarrt.

Das pulverförmige Metall oxydirt sich beim Glühen an der Luft, leichter noch, wenn es mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen wird, zu Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3. In Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, selbst in einer Mischung beider Säuren, ist es unlöslich, wenn es stark geglüht wurde und nicht mit Platin legirt ist.

704. Man nimmt gewöhnlich drei Verbindungen desselben mit Sauerstoff an, nämlich:

1) Iridiumoxydul, IrO;
2) Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3;
3) Iridiumoxyd, IrO_2.

*) Tennant zeigte 1804, dass der im Königswasser unlösliche Rückstand des Platinerzes zwei Metalle, Iridium und Osmium, enthält.

Das Iridiumoxydul wird aus Einfach-Chloriridium durch starke Kalilauge als schwarzes schweres Pulver abgeschieden. Es löst sich nur wenig in kochenden Säuren auf. Das Iridiumoxydulhydrat, das aus der Lösung von Einfach-Chloriridium-Kali durch kohlensaures Natron gefällt wird, löst sich leichter in Säuren, mit denen es unkrystallisirbare Salze bildet.

Das Iridiumsesquioxyd, dessen Bildungsweisen wir theilweise oben angeführt haben, wird am besten durch Schmelzen von Anderthalbfach-Chloriridium-Kalium mit kohlensaurem Natron und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser als braunschwarzes Pulver erhalten. Es wird von Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Metall reducirt. Es ist in Säuren unlöslich. Das Iridiumoxyd entsteht aus dem Iridiumsesquioxydhydrat durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; es enthält alsdann Wasser und erscheint als blauer Niederschlag.

705. Die diesen Oxyden entsprechenden Chlorverbindungen erhält man auf folgende Art.

Einfach-Chloriridium, $IrCl$, entsteht durch Behandlen des Iridiumschwamms mit Chlorgas bei schwacher Glühhitze. Es ist in Wasser unlöslich, und löst sich nur schwierig in kochender Chlorwasserstoffsäure.

Anderthalbfach-Chloriridium, Ir_2Cl_3, sublimirt beim Erhitzen von Iridium im Chlorstrom bei starkem Glühen als braungelbe, amorphe Masse.

Das Zweifach-Chloriridium, $IrCl_2$, erhält man durch Digeriren von Iridiumsesquioxyd mit Königswasser, wobei es sich unter braunrother Färbung löst.

Alle diese Chlorverbindungen bilden mit den Chloralkalimetallen krystallinische Doppelsalze.

Das Zweifach-Chloriridium-Kalium, $KCl + IrCl_2$, wird leicht durch Erhitzen eines Gemenges von Iridium und Chlorkalium im Chlorstrom, und darauf folgende Krystallisation aus Wasser in rothschwarzen regulären Octaëdern erhalten. Eine entsprechende Chlorammoniumverbindung existirt, die in geringer Menge dem Platinsalmiak beigemengt, demselben eine röthliche Farbe mittheilt.

Osmium.

Aequivalent: Os = 99,5.

706. Die bei der Behandlung des Osmium-Iridium im feuchten Chlorstrom (703.) verflüchtigte Osmiumsäure wird von Kalilauge aufgenommen und unter Zusatz von viel Salmiak eingedampft. Beim Glühen des trocknen Rückstandes wird Osmium reducirt und hinterbleibt beim Auswaschen mit Wasser als schwarzes Pulver. Verdampft man Osmiumsäure in einem Strom von Wasserstoffgas und leitet das Gemenge durch eine zum Glühen erhitzte Röhre, so setzt sich das reducirte Osmium in dünnen metallisch glänzenden Blättchen von 10,0 specif. Gewicht an der Röhrenwand ab. Es schmilzt nicht in der Weissglühhitze, verbrennt aber an der Luft schon bei schwachem Glühen unter Bildung von flüchtiger Osmiumsäure, die durch ihren charakteristischen Geruch leicht zu erkennen ist. Salpetersäure und Königswasser lösen das Metall zu Osmiumsäure auf.

707. Man kennt drei Verbindungen desselben mit Sauerstoff in freiem Zustande:

1) Osmiumoxydul, OsO;
2) Osmiumoxyd, OsO_2;
3) Osmiumsäure, OsO_4.

Die Osmiumsäure sublimirt beim Erhitzen von Osmium im Sauerstoffstrom in farblosen, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen leicht schmelzen und verdampfen. Ihr Dampf riecht unerträglich stechend und greift Lunge und Schleimhäute heftig an. Sie wird von Wasser absorbirt und aus der Lösung scheiden fast alle Metalle, selbst Quecksilber und Silber metallisches Osmium als schwarzes Pulver ab. In Verbindung mit Kali kann sie durch Eindampfen als dunkelrothe Masse erhalten werden.

708. Erhitzt man Osmium in trocknem Chlorgas, so entsteht zuerst Einfach-Chlorosmium, $OsCl$, als dunkelgrünes Sublimat, das von wenig Wasser zu einer grünen Flüssigkeit gelöst wird. Durch Chlorgas verwandelt es sich in Zweifach-Chlorosmium, $OsCl_2$, welches als rothes Pulver sich absetzt. Mit Chlorkalium gemengtes Osmium wird durch Chlorgas in Zweifach-Chlorosmium-Kalium verwandelt, das aus kochendem Wasser in dunkelbraunen regulären Octaëdern krystallisirt. Durch Zerlegung dieser Chlorverbindungen mit Kali oder kohlensaurem Kali erhält man die entsprechenden Oxyde.

Gewichtsverhältnisse der chemischen Verbindungen.

Lehre von den chemischen Aequivalenten.

709. Lange Zeit hindurch betrachtete man die Gewichtsverhältnisse, nach welchen die Verbindung der verschiedenen Körper stattfindet, als ganz unwesentlich, und erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bestimmte man die bei chemischen Erscheinungen stattfindenden Vorgänge nach Maass und Gewicht. Es wurde hierdurch eine neue, und zwar eine der wichtigsten Eigenschaften in Betracht gezogen, und die grossen Fortschritte, welche die wissenschaftliche Chemie seitdem gemacht hat, müssen zum grossen Theil diesem Umstand zugeschrieben werden. Die Chemiker beschäftigten sich von da an eifrigst mit der Bestimmung der Zusammensetzung aller Verbindungen; das Verfahren der chemischen Analyse verbesserte sich allmälig, und man entdeckte bald eine Anzahl der merkwürdigsten Gesetze, welche den Gewichtsverhältnissen der chemischen Verbindungen zu Grunde liegen. Die Gesammtheit dieser Gesetze begreift man unter der *Lehre von den chemischen Aequivalenten*; wir wollen sie jetzt, indem wir uns nur auf die durch Versuche gefundenen Thatsachen stützen und ohne eine Hypothese einzuführen, darlegen.

710. Eine jede chemische Verbindung enthält die einfachen Stoffe, welche sie zusammensetzen, stets in dem nämlichen Verhältniss mit einander vereinigt. Vergleicht man die Gewichte der einzelnen unter einander verbundenen Stoffe mit dem Gewicht der daraus hervorgehenden Verbindung, so findet man letzteres immer gleich der Summe der Gewichte der in Verbindung getretenen Stoffe. Die Erfahrung hat also gelehrt: dass die Stoffe bei ihrer Vereinigung ihre ursprünglichen Gewichte beibehalten.

711. Die chemische Vereinigung zweier Stoffe findet stets in demselben Gewichtsverhältniss statt, im Falle die daraus entstehende Verbindung die nämlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzt. Ist der eine oder der andere der beiden Stoffe im Ueberschuss vorhanden, so bleibt eine gewisse Menge desselben in unverbundenem Zustand übrig. Dies findet z. B. statt, wenn die Verbindung aus der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden ist, krystallisirt. Dieses Gesetz führt den Namen: *Gesetz der Verbindung in festen Verhältnissen.*

712. Zwei Körper vereinigen sich häufig in mehreren Verhältnissen mit einander und bilden hierbei von einander verschiedene Verbindungen; in diesem Falle wird für jede dieser Verbindungen das Gesetz der festen Verhältnisse befolgt.

713. *Wenn zwei Stoffe sich in mehreren Verhältnissen verbinden, so stehen die mit derselben Menge des einen Stoffs verbundenen Mengen des zweiten Stoffs unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss, welches z. B. durch die Zahlen:*

$$1 : {}^3/_2 : 2 : {}^5/_2 : 3 : {}^7/_2 : 4 : 5 : 7 \ldots$$

ausgedrückt wird.

Um eine klare Einsicht in dieses Gesetz zu geben, wollen wir einige Beispiele anführen:

Der Stickstoff bildet mit dem Sauerstoff fünf bestimmte Verbindungen (121.) von folgender procentischer Zusammensetzung:

Stickstoffoxydul . . .	Stickstoff . .	63,63
	Sauerstoff . .	36,37
		100,00.
Stickstoffoxyd . . .	Stickstoff . .	46,66
	Sauerstoff . .	53,34
		100,00.
Salpeterige Säure . .	Stickstoff . .	36,84
	Sauerstoff . .	63,16
		100,00.
Untersalpetersäure . .	Stickstoff . .	30,43
	Sauerstoff . .	69,57
		100,00.
Salpetersäure . . .	Stickstoff . .	25,93
	Sauerstoff . .	74,07
		100,00.

Der erste Anblick dieser Zusammensetzungen lässt keine Gesetzmässigkeit wahrnehmen; berechnet man aber die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen auf ein und dasselbe Gewicht des einen darin enthaltenen Stoffs, z. B. des Stickstoffs, so wird es sogleich in die Augen fallen, dass die damit verbundenen Sauerstoffmengen in dem Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 : 5 stehen. Es ist hierbei natürlich vollkommen einerlei, welche Menge von Stickstoff man der Berechnung zu Grunde legt; wir wollen, aus später leicht einzusehenden Gründen, dieses unveränderliche Gewicht Stickstoff = 14 annehmen, und die Zusammensetzung der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs hierauf beziehen:

Stickstoffoxydul	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff . .	8
		22.
Stickstoffoxyd	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff . .	16
		30.
Salpeterige Säure . . .	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff . .	24
		38.
Untersalpetersäure . . .	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff . .	32
		46.
Salpetersäure	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff . .	40
		54.

Die mit 14 Gewichtstheilen Stickstoff verbundenen Sauerstoffmengen 8; 16; 24; 32; 40 stehen, wie leicht zu sehen, in dem Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Das Mangan bildet mit dem Sauerstoff fünf verschiedene Verbindungen (478.); die Zusammensetzung derselben, auf 100 Theile berechnet, ist:

Manganoxydul . . .	Mangan . .	77,04
	Sauerstoff . .	22,96
		100,00.
Manganoxyd	Mangan . .	69,68
	Sauerstoff . .	30,32
		100,00.

Manganhyperoxyd . .	Mangan . .	63,28
	Sauerstoff . .	36,72
		100,00.
Mangansäure . . .	Mangan . .	53,47
	Sauerstoff . .	46,53
		100,00.
Uebermangansäure .	Mangan . .	49,61
	Sauerstoff . .	50,39
		100,00.

Berechnet man auch die Zusammensetzung dieser Verbindungen auf ein und dasselbe Gewicht Mangan, so findet man, dass die damit verbundenen Sauerstoffmengen in dem Verhältniss von 1 : $^3/_2$: 2 : 3 : $^7/_2$ stehen. Wir wollen das unveränderliche Gewicht Mangan zu 27,57 annehmen:

Manganoxydul . . .	Mangan . . .	27,57
	Sauerstoff . .	8,00
		35,57.
Manganoxyd	Mangan . . .	27,57
	Sauerstoff . .	12,00
		39,57.
Manganhyperoxyd . .	Mangan . . .	27,57
	Sauerstoff . .	16,00
		43,57.
Mangansäure . . .	Mangan . . .	27,57
	Sauerstoff . .	24,00
		51,57.
Uebermangansäure .	Mangan . . .	27,57
	Sauerstoff . .	28,00
		55,57.

Die Sauerstoffmengen 8; 12; 16; 24; 28 stehen aber in dem Verhältniss 1 : $^3/_2$: 2 : 3 : $^7/_2$.

Aehnliche Verhältnisse bestehen für die Verbindungen aller einfachen Stoffe; der Versuch hat also ergeben: *dass, wenn ein einfacher Körper A mehrere Verbindungen mit einem anderen einfachen Körper B eingeht, und man berechnet die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen für dasselbe Gewicht des Körpers A, so stehen die Gewichtsmengen des Stoffs B unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss.* Dieses Gesetz ist unter dem Namen: *Gesetz der multiplen Proportionen* bekannt.

714. Zwischen den Gewichten der einfachen Stoffe, welche durch ihre Vereinigung die unzähligen, jetzt schon bekannten Verbindungen bilden, bestehen aber noch weit merkwürdigere Beziehungen, als die soeben erwähnten. Bevor wir diese jedoch in ihrer Allgemeinheit aussprechen, wollen wir sie an einigen Beispielen näher kennen lehren.

Der Wasserstoff bildet mit dem Sauerstoff zwei genau benannte Verbindungen, das Wasser und das Wasserstoffhyperoxyd; die mit derselben Gewichtsmenge Wasserstoff hierin vereinigten Sauerstoffmengen verhalten sich wie 1 : 2. Berechnet man die Zusammensetzung der beiden Verbindungen so, dass in jeder 1 Gewichtstheil Wasserstoff enthalten ist, so erhält man:

Wasser	Wasserstoff . .	1,0
	Sauerstoff . .	8,0
		9,0.
Wasserstoffhyperoxyd	Wasserstoff . .	1,0
	Sauerstoff . .	16,0
		17,0.

Der Wasserstoff bildet auch mit dem Schwefel zwei Verbindungen, das Schwefelwasserstoffgas und den sogenannten Wasserstoffschwefel (113.), deren Zusammensetzung sich, gleichfalls auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff berechnet, in folgender Weise darstellt:

Schwefelwasserstoff .	Wasserstoff . .	1,0
	Schwefel . .	16,0
		17,0.
Wasserstoffschwefel .	Wasserstoff . .	1,0
	Schwefel . . .	32,0
		33,0.

Man kennt nur eine Verbindung des Wasserstoffs mit Selen, deren Zusammensetzung in derselben Weise sich berechnet:

Selenwasserstoffsäure .	Wasserstoff . .	1,0
	Selen	39,3
		40,3.

Chlor, Brom und Jod bilden gleichfalls jedes nur eine Verbindung mit Wasserstoff, deren Zusammensetzung auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff berechnet ist:

Chlorwasserstoffsäure .	Wasserstoff . .	1,0
	Chlor	35,5
		36,5.

Bromwasserstoffsäure	Wasserstoff . .	1,0
	Brom	78,3
		79,3.
Jodwasserstoffsäure .	Wasserstoff . .	1,0
	Jod	126,3
		127,3.

1 Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich also mit:

8	oder 2×8	Gewichtstheilen	Sauerstoff;
16	» 2×16	»	Schwefel;
39,3		»	Selen;
35,5		»	Chlor;
78,3		»	Brom;
126,3		»	Jod.

715. Wir wollen nun die Gewichtsverhältnisse untersuchen, nach denen sich die nämlichen Kŏrper mit Sauerstoff verbinden:

Der Schwefel hat viele Oxydationsstufen; die Zusammensetzung derselben, bezogen auf 16 Gewichtstheile Schwefel, die Menge, welche mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff sich verbindet, ist:

Unterschwefelige Säure .	Schwefel . .	16,0
	Sauerstoff .	8,0
		24,0.
Schwefelige Säure . . .	Schwefel . .	16,0
	Sauerstoff .	16,0
		32,0.
Unterschwefelsäure . . .	Schwefel . .	16,0
	Sauerstoff .	20,0
		36,0.
Schwefelsäure	Schwefel . .	16,0
	Sauerstoff .	24,0
		40,0.

Wir finden nun hier folgende, äusserst merkwürdige Thatsache: *Die* 16 *Gewichtstheile Schwefel, welche sich mit* 1 *Gewichtstheil Wasserstoff in dem Schwefelwasserstoff vereinigen, verbinden sich in der unterschwefeligen Säure mit* 8 *Gewichtstheilen Sauerstoff, d. h. genau mit derselben Sauerstoffmenge, die in dem Wasser mit* 1 *Gewichtstheil Wasserstoff verbunden ist; in allen übrigen Oxydationsstufen des Schwefels ist dieselbe Menge Schwefel* (16 *Gewichtstheile) mit Sauerstoffmengen vereinigt, welche Vielfache des Gewichts* 8 *sind.*

716. Das Selen verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff und bildet damit die selenige Säure und die Selensäure; die Zusammensetzung derselben auf 39,3 Gewichtstheile Selen (der mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff in der Selenwasserstoffsäure verbundenen Menge) berechnet sich:

Selenige Säure . . .	Selen	39,3
	Sauerstoff . .	16,0
		55,3.
Selensäure	Selen	39,3
	Sauerstoff . .	24,0
		63,3.

Auch hier verbindet sich die Menge Selen (39,3 Thle.), welche mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff in der Selenwasserstoffsäure vereinigt ist, mit Vielfachen der Sauerstoffmenge (8 Gewichtstheile), die mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff in dem Wasser verbunden ist.

717. Es ist hierbei noch zu bemerken, dass die Zusammensetzung der selenigen Säure und der Selensäure genau derjenigen der schwefeligen Säure und der Schwefelsäure entspricht, Säuren also, welche in ihrem chemischen Verhalten die vollkommenste Analogie mit den ersten Säuren zeigen. Es bietet dieses ein Beispiel des allgemeinen und sehr wichtigen Gesetzes dar, dass die mit ähnlichen chemischen Eigenschaften begabten einfachen Verbindungen eine übereinstimmende Zusammensetzungsweise besitzen.

718. Das Chlor verbindet sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff; die Zusammensetzung dieser Verbindungen, bezogen auf die in der Chlorwasserstoffsäure mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbundene Menge von Chlor (35,5 Gewichtstheile), berechnet sich:

Unterchlorige Säure . .	Chlor	35,5
	Sauerstoff .	8,0
		43,5.
Chlorige Säure	Chlor	35,5
	Sauerstoff .	24,0
		59,5.
Unterchlorsäure	Chlor	35,5
	Sauerstoff .	32,0
		67,5.

Chlorsäure	Chlor . . .	35,5
	Sauerstoff .	40,0
		75,5.
Ueberchlorsäure	Chlor . . .	35,5
	Sauerstoff .	56,0
		91,5.

Auch hier beobachtet man die nämliche, schon bei den Oxydationsstufen des Schwefels und Selens angeführte Thatsache: dass die mit 35,5 Gewichtstheilen Chlor (also der mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbundenen Menge) in Verbindung tretenden Gewichte von Sauerstoff Multipla von 8 sind, von der Menge mithin, welche in dem Wasser mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff vereinigt ist.

719. Man kennt mit Bestimmtheit nur eine Verbindung des Broms mit Sauerstoff; ihre Zusammensetzung, berechnet auf 78,3 Gewichtstheile Brom (die in der Bromwasserstoffsäure mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbundene Menge von Brom) ist:

Bromsäure	Brom . . .	78,3
	Sauerstoff .	40,0
		118,3.

Dieselbe Menge Brom (78,3) verbindet sich also mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff und mit $40 = 5 \times 8$ Gewichtstheilen Sauerstoff, während 1 Gewichtstheil Wasserstoff sich mit 8 oder 2×8 Gewichtstheilen Sauerstoff verbindet.

720. Die Zusammensetzung der drei bekannten Oxydationsstufen des Jods, bezogen auf die in der Jodwasserstoffsäure mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbundene Jodmenge (126,3 Gewichtstheile), berechnet sich:

Unterjodsäure	Jod . . .	126,3
	Sauerstoff .	32,0
		158,3.
Jodsäure	Jod . . .	126,3
	Sauerstoff .	40,0
		166,3.
Ueberjodsäure	Jod . . .	126,3
	Sauerstoff .	56,0
		182,3.

Die mit 1 *Gewichtstheil Wasserstoff in der Jodwasserstoffsäure verbundene Jodmenge* (126,3) *tritt also mit den Sauerstoffmengen* $32 = 4 \times 8$; $40 = 5 \times 8$ *und* $56 = 7 \times 8$ *in Verbindung,*

welche Multipla von der in dem Wasser mit 1 *Gewichtstheil Wasserstoff verbundenen Sauerstoffmenge* (8 *Gewichtstheile*) *sind.* Die Unterjodsäure, Jodsäure und Ueberjodsäure entsprechen hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften der Unterchlorsäure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure; ihre Zusammensetzung zeigt eine gleiche Uebereinstimmung.

721. Das Chlor bildet mit dem Schwefel zwei Verbindungen; die Zusammensetzung derselben, berechnet auf 35,5 Gewichtstheile Chlor, die in der Chlorwasserstoffsäure mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbundene Chlormenge, ist:

Chlor	35,5	35,5
Schwefel	16,0	32,0
	51,5	67,5.

35,5 *Gewichtstheile Chlor verbinden sich mit* 1 *Gewichtstheil Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, und mit* 16 *oder* $32 = 2 \times 16$ *Schwefel zu Chlorschwefel, derselben Schwefelmenge also, welche sich auch mit* 1 *Gewichtstheil Wasserstoff zu vereinigen vermag.*

722. Wenn wir für den Augenblick bei den sieben Metalloïden stehen bleiben, deren Verbindungen wir soeben betrachtet haben, so finden wir die, unmittelbar aus der Analyse hervorgehende, bemerkenswerthe Thatsache: *dass die mit* 1 *Gewichtstheil Wasserstoff verbundene Menge eines Metalloïds sich auch mit* 8 *Gewichtstheilen Sauerstoff* (*der in dem Wasser mit* 1 *Gewichtstheil Wasserstoff verbundenen Sauerstoffmenge*) *oder Vielfachen von* 8 *mit den Zahlen:* $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, 4, 5, 7 *zu vereinigen vermag, und dass dieses die einzig möglichen Verbindungen sind.* Die zwei Verbindungen des Chlors mit Schwefel (721.) haben eine ähnliche Beziehung gezeigt.

Die Gewichtsmengen 1 Wasserstoff; 8 Sauerstoff; 39,3 Selen; 35,5 Chlor; 78,3 Brom; 126,3 Jod besitzen also die bemerkenswerthe Eigenschaft: einander in entsprechenden Verbindungen zu ersetzen; sie haben gleichen Wirkungswerth oder sie sind einander äquivalent. Aus diesem Grunde hat man obige Gewichtsmengen Aequivalentgewichte oder chemische Aequivalente genannt.

723. Obige sieben einfache Stoffe sind nicht die einzigen, welche diese Eigenschaft besitzen, sondern alle einfachen Körper zeigen sie in gleicher Weise. Wir wollen dies noch an einigen anderen Beispielen zeigen, um die Thatsache noch bestimmter einzuprägen, und keinen Zweifel an der Allgemeinheit des Gesetzes zu lassen.

Wir haben (713.) angegeben, dass 14 Gewichtstheile Stickstoff vereinigt sind in

dem Stickstoffoxydul mit	. 8	Gewichtstheilen	Sauerstoff
dem Stickstoffoxyd »	. 16	»	»
der salpeterigen Säure »	. 24	»	»
der Untersalpetersäure »	. 32	»	»
der Salpetersäure »	. 40	»	»

Man kennt nur eine Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff genauer, nämlich das Ammoniak; die Zusammensetzung desselben, auf 14 Gewichtstheile Stickstoff berechnet, ist:

Stickstoff	14,0
Wasserstoff	3,0 = 3 × 1
	17,0.

Der Stickstoff verbindet sich mit Chlor; die Zusammensetzung dieser Verbindung, auf 14 Gewichtstheile Stickstoff berechnet, ist:

Stickstoff	14,0
Chlor	106,5 = 3 × 35,5
	120,5.

Die 14 Gewichtstheile Stickstoff, welche mit 8 Gewichtstheilen oder 1 Aeq. Sauerstoff, in dem Stickstoffoxyd, vereinigt sind, verbinden sich in den übrigen Oxydationsstufen mit Multiplen von 8 Sauerstoff durch 2, 3, 4 und 5; dieselbe Stickstoffmenge (14 Gewichtstheile) verbindet sich mit 3 Aeq. Wasserstoff zu Ammoniak, mit 3 Aeq. Chlor zu Chlorstickstoff. Wir nennen diese Gewichtsmenge Stickstoff daher das Aequivalent des Stickstoffs.

724. Wir haben (162 u. folg.) drei Sauerstoffverbindungen des Phosphors beschrieben. Auf 31,0 Gewichtstheile Phosphor berechnet, ist die Zusammensetzung derselben:

Unterphosphorige Säure . . .	Phosphor	31,0
	Sauerstoff	8,0
		39,0.
Phosphorige Säure	Phosphor	31,0
	Sauerstoff	24,0
		55,0.
Phosphorsäure	Phosphor	31,0
	Sauerstoff	40,0
		71,0.

Die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff sind, auf

31,0 Thle. Phosphor berechnet, folgendermaassen zusammengesetzt:

Fester Phosphorwasserstoff . .	Phosphor	62	$= 2 \times 31$
	Wasserstoff	1	
		63.	
Flüssiger Phosphorwasserstoff .	Phosphor	31	
	Wasserstoff	2	$= 2 \times 1$
		33.	
Phosphorwasserstoffgas . . .	Phosphor	31	
	Wasserstoff	3	$= 3 \times 1$
		34.	

Der Phosphor bildet mit Chlor zwei Verbindungen; die Zusammensetzung derselben, auf 31 Thle. Phosphor berechnet, ist:

Phosphorchlorür	Phosphor	31,0	
	Chlor .	106,5	$= 3 \times 35{,}5$
		137,5.	
Phosphorchlorid	Phosphor	31,0	
	Chlor .	177,5	$= 5 \times 35{,}5$
		208,5.	

Brom und Jod bilden mit dem Phosphor ähnliche Verbinungen.

Wir sehen, dass 31 Gewichtstheile Phosphor bei ihrer Verbindung mit anderen Metalloïden entweder die durch die Aequivalentgewichte dargestellten Mengen derselben oder Multipla davon aufnehmen. Dieses Gewicht Phosphor erfüllt daher dieselben Bedingungen, wie die Aequivalente der übrigen Metalloïde, und erhält deshalb gleichfalls den Namen Aequivalent des Phosphors.

725. Als letztes von den Metalloïden entlehnte Beispiel führen wir den Kohlenstoff an. Dieser Stoff verbindet sich mit dem Sauerstoff zu zwei gasförmigen Körpern, welche folgende Zusammensetzung besitzen:

Kohlenoxyd	Kohlenstoff .	6
	Sauerstoff . .	8
		14.
Kohlensäure	Kohlenstoff .	6
	Sauerstoff . .	16
		22.

Mit dem Schwefel bildet der Kohlenstoff nur eine Verbindung:

Schwefelkohlenstoff . .	Kohlenstoff .	6
	Schwefel . .	32 = 2 × 16
		38.

Mit Stickstoff verbunden, bildet der Kohlenstoff Cyan von folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff . .	12 = 2 × 6
Stickstoff . .	14
	26.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff sind sehr zahlreich; wir haben zwei derselben, das Sumpfgas und das ölbildende Gas, näher betrachtet:

Sumpfgas	Kohlenstoff . .	6
	Wasserstoff . .	2 = 2 × 1
		8.
Oelbildendes Gas . . .	Kohlenstoff . .	6
	Wasserstoff . .	1
		7.

Man kennt drei Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor, deren Zusammensetzung sich in folgender Weise darstellen lässt:

Kohlenstoff . . .	6,0
Chlor	35,5
	41,5.
Kohlenstoff . . .	6,00
Chlor	53,25 = $^3/_2$ × 35,5
	59,25.
Kohlenstoff . . .	6,0
Chlor	71,0 = 2 × 35,5
	77,0.

Die Gewichtsmenge 6 Kohlenstoff besitzt also die Eigenschaften, welche wir an den Aequivalenten der übrigen Metalloïde erkannt haben; sie verbindet sich mit denselben in einem durch die Aequivalentzahlen oder Vielfachen derselben dargestellten Verhältniss. Wir nehmen also die Zahl 6 als **Aequivalent des Kohlenstoffs** an.

726. Die Untersuchung der zahlreichen Verbindungen der Metalloïde mit den Metallen liefert ganz ähnliche Resultate:

Das Kalium verbindet sich z. B. in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff:

Kaliumoxyd	Kalium . .	39,2
	Sauerstoff .	8,0
		47,2.

Kaliumhyperoxyd . . .	Kalium . .	39,2
	Sauerstoff .	24,0 = 3 × 8
		63,2.

Das Kalium liefert ferner fünf verschiedene Schwefelungsstufen:

Das Einfach-Schwefelkalium . . .	Kalium . .	39,2
	Schwefel .	16,0
		55,2.
Das Zweifach-Schwefelkalium . .	Kalium . .	39,2
	Schwefel .	32,0
		71,2.
Das Dreifach-Schwefelkalium . .	Kalium . .	39,2
	Schwefel .	48,0
		87,2.
Das Vierfach-Schwefelkalium . . .	Kalium . .	39,2
	Schwefel . .	64,0
		103,2.
Das Fünffach-Schwefelkalium . .	Kalium . .	39,2
	Schwefel . .	80,0
		119,2.

Man kennt nur je eine Verbindung des Kaliums mit Chlor, Brom und Jod, nämlich:

Das Chlorkalium	Kalium . .	39,2
	Chlor . . .	35,5
		74,7.
Das Bromkalium	Kalium . .	39,2
	Brom . . .	78,3
		117,5.
Das Jodkalium	Kalium . .	39,2
	Jod	126,3
		165,5.

Aehnlich, wie bei den Metalloïden, finden wir auch eine Gewichtsmenge Kalium, welche sich mit den durch die Aequivalentgewichte dargestellten Mengen der Metalloïde, oder Vielfachen derselben, durch die Zahlen 2, 3, 4, 5 *vereinigt.* Diese Menge Kalium, 39,2 Gewichtstheile nämlich, ist das Aequivalent des Kaliums.

727. Wir haben (713.) angeführt, dass das Mangan mit Sauerstoff fünf Verbindungen bildet, in deren Zusammensetzung,

auf dasselbe Gewicht Mangan (27,57) bezogen, 8, $\frac{3}{2} \times 8$, 2×8, 3×8, und $\frac{7}{2} \times 8$ Sauerstoff eingetreten ist.

Man kennt nur je eine Verbindung von Mangan mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod. Die Zusammensetzung derselben ist:

Schwefelmangan	Mangan . .	27,57
	Schwefel . .	16,00
		43,57.
Chlormangan	Mangan . .	27,57
	Chlor . . .	35,50
		63,07.
Brommangan	Mangan . .	27,57
	Brom . . .	78,30
		105,87.
Jodmangan	Mangan . .	27,57
	Jod . . .	126,30
		153,87.

Die Gewichtsmenge 27,57 Mangan muss daher als Aequivalent des Mangans angenommen werden.

728. Wir könnten in der nämlichen Weise die Zusammensetzung der Verbindungen aller einfachen Stoffe vornehmen, und wir würden dabei finden, dass sie sich alle auf dieselbe Art verhalten. Die Versuche haben daher das allgemeine Gesetz ergeben: *Für jeden einfachen Stoff giebt es ein gewisses Gewicht, welches wir chemisches Aequivalent nennen, und alle Verbindungen der Stoffe gehen nach diesen Aequivalenten oder Multiplen derselben mit den einfachen Zahlen:* 1; $\frac{3}{2}$; 2; $\frac{5}{2}$; 3; $\frac{7}{2}$; 4; 5 ... *vor sich.*

Da die Aequivalentgewichte nur Verhältnisszahlen sind, nach welchen sich die Stoffe mit einander vereinigen, so ist es einerlei, welche Zahl man dabei zur Einheit annimmt. Die Chemiker haben hierbei anfangs das Aequivalent des Wasserstoffs, weil es das kleinste ist, = 1 gesetzt, und hierauf die Aequivalente sämmtlicher anderen Stoffe bezogen. Später wählte man das Aequivalent des Sauerstoffs zur Einheit, setzte es = 100, und berechnete hiernach die Aequivalente der einfachen Stoffe. In neuerer Zeit ist man zu der älteren Bezeichnungsweise wieder zurückgekehrt, und die meisten Chemiker nehmen jetzt bei der Berechnung der Aequivalente das Aequivalent des Wasserstoffs zur Einheit an. Wir geben in der folgenden Tafel die bis jetzt bekannten Aequivalente der einfachen Stoffe nach beiden Berechnungsweisen:

Tafel
der
chemischen Aequivalente der einfachen Stoffe.

Namen der Elemente.	Zeichen.	Berechnet auf Wasserstoff = 1.	Berechnet auf Sauerstoff = 100.
Sauerstoff	O	8,0	100,0
Wasserstoff . . .	H	1,0	12,5
Stickstoff	N	14,0	175,0
Schwefel	S	16,0	200,0
Selen	Se	39,3	491,2
Tellur	Te	64,5	806,5
Chlor	Cl	35,5	443,7
Brom	Br	78,3	978,8
Jod	J	126,3	1578,8
Fluor	Fl	19,2	240,0
Phosphor	P	31,0	387,5
Arsen	As	75,0	937,5
Bor	Bo	10,9	136,2
Kiesel	Si	21,3	266,7
Kohlenstoff . . .	C	6,0	75,0
Kalium	K	39,2	490,0
Natrium	Na	23,0	287,2
Lithium	Li	6,4	80,0
Barium	Ba	68,5	856,3
Strontium	Sr	43,8	548,0
Calcium	Ca	20,0	250,0
Magnesium . . .	Mg	12,0	150,0
Aluminium . . .	Al	13,7	171,2
Glycium	Gl	7,0	87,5
Zirkonium	Z	33,6	420,0
Thorium	Th	59,5	743,9
Yttrium	Y	32,2	402,3
Erbium	Er	»	»
Terbium	Tr	»	»
Cerium	Ce	47,3	590,8
Lanthan	La	47,0	588,0

Namen der Elemente.	Zeichen.	Berechnet auf Wasserstoff = 1.	Berechnet auf Sauerstoff = 100.
Didym	Di	48,0	600,0
Mangan	Mn	27,6	345,0
Eisen	Fe	28,0	350,0
Chrom	Cr	26,2	328,0
Kobalt	Co	29,5	369,0
Nickel	Ni	29,6	370,0
Zink	Zn	32,5	406,0
Kadmium	Cd	55,7	696,8
Zinn	Sn	58,8	735,3
Titan	Ti	25,2	314,8
Blei	Pb	103,6	1295,0
Wismuth	Bi	212,8	2660,0
Antimon	Sb	129,0	1612,5
Uran	Ur	60,0	750,0
Wolfram	W	92,0	1150,0
Molybdän	Mo	47,1	589,0
Vanadin	Va	68,5	856,0
Kupfer	Cu	31,7	396,6
Quecksilber . . .	Hg	100,0	1250,0
Silber	Ag	108,0	1350,0
Gold	Au	196,4	2455,0
Platin	Pt	98,6	1232,5
Osmium	Os	99,5	1244,2
Iridium	Ir	98,7	1233,7
Palladium	Pd	53,2	665,0
Rhodium	Rh	52,2	653,0
Ruthenium . . .	Ru	51,7	646,8

729. Die Kenntniss der chemischen Aequivalente erlaubt uns, die Zusammensetzung der Verbindungen auf eine sehr einfache Weise darzustellen, so dass man dieselbe, wenn man die Aequivalentzahlen der einfachen Stoffe kennt, leicht in Zahlen berechnen kann.

Stellt man nämlich das Aequivalent des Sauerstoffs durch O, das des Wasserstoffs durch H, das des Selens durch Se, das des Schwefels durch S, das des Chlors durch Cl, das des Broms durch

Br, das des Jods durch J, das des Phosphors durch P, das des Kohlenstoffs durch C, das des Kaliums durch K, das des Mangans durch Mn u. s. w. dar: so kann man die Verbindungen dieser Stoffe mit Wasserstoff durch: HO; HO_2; HS; HS_2; HSe; NH_3; HCl; HBr; HJ; P_2H; PH_2; PH_3; CH; CH_2 bezeichnen. Die Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff werden ferner durch SO; SO_2; $SO^{5}/_{2}$; SO_3 dargestellt; die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff werden geschrieben: NO; NO_2; NO_3; NO_4; NO_5; die Verbindungen des Phosphors mit Chlor erhalten die Bezeichnung: PCl_3; PCl_5 u. s. w.

Diese Bezeichnungen, welche man **chemische Formeln** nennt, haben wir in diesem Buche fortwährend angewendet.

730. Die Lehre von den chemischen Aequivalenten, die wir soeben an den binären Verbindungen der einfachen Stoffe entwickelt haben, lässt sich in gleicher Weise auf die zahlreichen Verbindungen der binären Körper unter sich anwenden. Wir wollen dies an den Verbindungen der Säuren mit Basen, an den Salzen also, nachweisen:

Wir werden zeigen, *dass die Summe der Aequivalente der einfachen, in einer Verbindung enthaltenen Stoffe das Aequivalent der Verbindung darstellt*, insofern sie die nämliche Rolle in den Verbindungen des zusammengesetzten Körpers spielt, wie das Aequivalent des einfachen Stoffes in den binären Verbindungen.

Die chemische Formel der Schwefelsäure ist SO_3; die Summe der Aequivalente ihrer Elemente beträgt:

1 Aeq. Schwefel	16,0
3 » Sauerstoff	24,0
	40,0.

Für die Salpetersäure, deren Formel NO_5 ist, finden wir in ähnlicher Weise die Summe der Aequivalente gleich 54,0. Die Summe der Aequivalente beträgt ferner

in dem Kali, KO	47,2,
» » Natron, NaO	31,0,
» » Baryt, BaO	76,5,
» » Kalk, CaO	28,0,
» » Eisenoxydul, FeO . .	36,0,
» » Manganoxydul, MnO .	35.6,
» » Bleioxyd, PbO . . .	111,6.

Die chemische Analyse hat nun ergeben, dass die Gewichtsmenge 40 Schwefelsäure sich mit 47,2 Gewichtstheilen Kali, 31,0 Gewichtstheilen Natron, 76,5 Baryt, 28 Kalk u. s w zu neutralen

schwefelsauren Salzen verbindet, kurz *mit einer Menge des Metalloxyds, deren Gewicht durch die Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile ausgedrückt wird.* Diese Gewichte sind also gleichwerthig, äquivalent, in Beziehung auf ihre Fähigkeit, mit einer bestimmten Menge von Schwefelsäure sich zu neutralen Salzen zu verbinden. Jedes dieser Gewichte der Basen enthält 1 Aeq. oder 8 Gewichtstheile Sauerstoff; die 40 Gewichtstheile Schwefelsäure enthalten 24 Gewichtstheile oder 3 Aeq. Sauerstoff. Es folgt hieraus, dass in allen neutralen schwefelsauren Salzen die in der Säure enthaltene Sauerstoffmenge, das Dreifache der Sauerstoffmenge der Basis ist. Diese, an den löslichen und starken Basen leicht nachzuweisende Thatsache wurde auch auf die schwachen und unlöslichen Basen, welche die Wirkung der starken Säuren auf die Lackmustinctur nicht aufzuheben vermögen, ausgedehnt, und wir haben hierauf die Definition der neutralen Salze (272.) gegründet.

Bestimmt man in ähnlicher Weise die Menge der mit den angeführten Mengen der Basen zu neutralen Salzen verbundenen Salpetersäure, so findet man stets dasselbe Gewicht, nämlich 54 Gewichtstheile Salpetersäure, und dies ist auch die Summe der Aequivalente der in der Salpetersäure enthaltenen einfachen Stoffe. In allen neutralen salpetersauren Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Salpetersäure fünfmal so gross als der Sauerstoffgehalt der Basis.

Alle bekannten Säuren und Basen haben ähnliche Resultate ergeben, und wir können also das Gesetz aussprechen: Die Summe der Aequivalente der Bestandtheile von Säuren und Basen drücken das Verhältniss aus, in welchem sich die Säuren und Basen zu neutralen Salzen vereinigen.

Man leitet ferner noch daraus den Satz ab: In allen neutralen Salzen der nämlichen Säure steht der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis immer in demselben Verhältniss.

731. Es ergiebt sich aus den vorhergehenden Gesetzen, dass man das Aequivalent einer Säure bestimmt, wenn man die mit einem Aequivalent einer einzigen Basis zu einem neutralen Salze verbundene Menge der Säure ermittelt. Wenden wir diese Bestimmungsweise auf die unterschwefelige Säure und die Unterschwefelsäure an, deren Formeln wir vorher SO und $SO^{5}/_{2}$ geschrieben haben, so finden wir, dass dieselben S_2O_2 und S_2O_5 geschrieben werden müssen; denn die nach letzteren For-

meln berechneten Mengen der beiden Säuren sind in den neutralen Salzen derselben mit 1 Aeq. Kali, 1 Aeq. Natron u. s. w. verbunden.

732. Es giebt einige Fälle, in welchen man gewöhnlich unter dem Aequivalent einer Säure oder Basis nicht die im Vorhergehenden angegebene Menge versteht, sondern in denen man annimmt, dass 1 Aeq. einer Säure sich mit 2, 3 oder mehr Aeq. einer Basis zu neutralen Salzen vereinigen kann; in ähnlicher Weise giebt es Basen, welche nicht mit 1 Aeq. einer Säure, sondern mit 2, 3 Aeq. derselben in den neutralen Salzen verbunden sind. Wir haben bei der Beschreibung der phosphorsauren Salze (396.) gezeigt, dass 71 Gewichtstheile Phosphorsäure ($PO_5 = 1$ Aeq.) sich mit 31,0 Gewichtstheilen Natron (1 Aeq. Natron) oder mit 62,0 Gewichtstheilen, oder mit 93,0 Gewichtstheilen (3 Aeq. Natron) verbinden können; das letzte Salz muss als das neutrale betrachtet werden, sowie überhaupt diejenigen phosphorsauren Salze neutral genannt werden, in welchen 1 Aeq. Phosphorsäure mit 3 Aeq. Basis (RO) verbunden ist. Die Phosphorsäure ist also eine dreibasische Säure. In den neutralen pyrophosphorsauren Salzen sind mit 1 Aeq. Pyrophosphorsäure (PO_5) 2 Aeq. Basis (RO) verbunden, und die Pyrophosphorsäure ist daher eine zweibasische Säure. Im Allgemeinen nennt man die Säuren, von welchen 1 Aeq. sich mit mehr als 1 Aeq. Basis zu einem neutralen Salz verbindet, mehrbasische Säuren. Da in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure dreimal so gross ist, als der Sauerstoffgehalt der Basis, so müssen die Oxyde, deren Aequivalent mehr als 1 Aeq. Sauerstoff enthält, wie z. B. Eisenoxyd, Fe_2O_3, Chromoxyd, Cr_2O_3, Alaunerde, Al_2O_3, Zinnoxyd, SnO_2, u. s. w., sich nicht mit 1 Aeq. Schwefelsäure (SO_3), sondern mit mehr als einem (z. B. 3) Aequivalent Schwefelsäure zu neutralen Salzen vereinigen. Das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd besitzt also die Formel $Fe_2O_3 . 3SO_3$.

733. Taucht man ein Kupferblech in eine ganz neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, $AgO . NO_5$, so schlägt sich das Silber vollständig nieder, und eine entsprechende Menge von Kupfer löst sich auf; das Kupfer tritt an die Stelle des Silbers und bildet salpetersaures Kupferoxyd, $CuO . NO_5$. Bestimmt man die Gewichtsmengen des gefällten Silbers und die des gelösten Kupfers, so findet man, dass sie in dem Verhältniss von 108 : 31,7 stehen. Dieselben Mengen, nämlich 108 Silber und 31,7 Kupfer, vereinigen sich aber mit 8 Sauerstoff zu Silberoxyd, AgO, und Kupferoxyd, CuO.

Bringt man in die hierdurch erhaltene Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd Kadmium, so wird das Kupfer metallisch abgeschieden, und eine gewisse Menge von Kadmium löst sich als salpetersaures Kadmiumoxyd, $CdO . NO_5$, auf. Der Versuch ergiebt hierbei, dass für 31,7 Gewichtstheile Kupfer 55,7 Gewichtstheile Kadmium sich lösen; diese Gewichte drücken gleichfalls die mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff in dem Kupferoxyd und Kadmiumoxyd verbundenen Mengen dieser Metalle aus.

Taucht man endlich einen Zinkstreifen in die Lösung des salpetersauren Kadmiumoxyds, so schlägt sich das Kadmium nieder, und an dessen Stelle löst sich eine gewisse Menge von Zink auf. Die Gewichte beider stehen in dem Verhältniss von 55,7 : 32,5; dies sind aber auch die Mengen beider Metalle, welche sich mit 8 Gew.-Thln. Sauerstoff zu Zinkoxyd und Kadmiumoxyd verbinden.

Wir haben also mit Recht als Aequivalente des Silbers, Kupfers, Kadmiums und Zinks die Zahlen 108; 31,7; 55,7 und 32,5 genommen; denn diese Mengen ersetzen sich gegenseitig in entsprechenden Verbindungen.

734. Wie schon (32.) erwähnt wurde, schreibt man die chemischen Formeln der Salze gewöhnlich in der Weise, dass man die Formel der Säure auf die Formel der Basis folgen lässt und beide durch einen Punkt trennt. Das neutrale schwefelsaure Kali erhält daher die Formel $KO . SO_3$, und der salpetersaure Kalk $CaO . NO_5$. Als Aequivalent eines Salzes betrachtet man die Summe der Aequivalente der darin enthaltenen einfachen Stoffe. Die chemische Formel eines Salzes drückt also auch sein Aequivalent aus. Der Versuch hat in der That ergeben, dass in den Verbindungen der Salze unter einander (in den Doppelsalzen) die auf die erwähnte Weise berechneten Summen die Gewichtsmengen ausdrücken, nach welchen die einfachen Salze sich vereinigt haben. Wir wollen hiervon ein Beispiel anführen:

Die schwefelsaure Alaunerde, $Al_2O_3 . 3SO_3$, bildet, wie (472.) erwähnt wurde, mit schwefelsaurem Kali ($KO . SO_3$), schwefelsaurem Natron ($NaO . SO_3$) und schwefelsaurem Ammoniak ($NH_3 . HO . SO_3$) Doppelsalze, die sogenannten Alaune. Das Aequivalent der schwefelsauren Alaunerde findet man (730.) durch Addition der Aequivalente ihrer Bestandtheile gleich 171,4. Sucht man nun, durch den Versuch, die in den Alaunen mit 171,4 Gewichtstheilen schwefelsaurer Alaunerde verbundenen Mengen von schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Ammoniak, so findet man sie gleich: 87,2; 71 und 66. Dies ist aber genau dieselbe Menge, welche man durch Addition der

Aequivalente der in dem schwefelsauren Kali, Natron und Ammoniak enthaltenen einfachen Stoffe erhält.

Andererseits verbinden sich schwefelsaures Kali, Natron und Ammoniak mit dem schwefelsauren Manganoxyd ($Mn_2O_3 . 3 SO_3$), schwefelsauren Eisenoxyd ($Fe_2O_3 . 3 SO_3$) und schwefelsauren Chromoxyd ($Cr_2O_3 . 3 SO_3$) zu dem Alaun ähnlichen Doppelsalzen. Ermittelt man, durch den Versuch, die mit 1 Aeq. schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak verbundenen Mengen dieser schwefelsauren Salze, so findet man, dass diese Gewichte durch die Zahlen dargestellt werden, welche man auch durch Addition der Aequivalente der in dem schwefelsauren Manganoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd vorhandenen Elemente erhält.

735. Die Chemiker haben das Gesetz, welches wir nach und nach entwickelt haben, durch Versuche allein, und ohne irgend eine Hypothese anzunehmen, auf die binären Verbindungen aller einfachen Stoffe, auf die durch die Vereinigung sämmtlicher elektronegativen Körper mit elektropositiven Körpern entstehenden Salze, und auf die Verbindungen der Salze unter sich ausgedehnt, und sie nehmen hiernach das allgemeine Gesetz an: Das Aequivalent eines Körpers ist die Summe der Aequivalente der einfachen, in der Verbindung enthaltenen Stoffe, welche nach der für den Körper angenommenen Formel berechnet wird. Die chemische Formel kann daher als Ausdruck des Aequivalents der Verbindung betrachtet werden.

736. Bei der Aufstellung der chemischen Formel einer Verbindung stützt man sich häufig auf das schon (717.) mitgetheilte Gesetz, dass die mit ähnlichen chemischen Eigenschaften begabten Verbindungen entsprechend zusammengesetzt sind.

Man hat ferner beobachtet, dass die Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung im Allgemeinen einerlei Krystallform besitzen, oder dass nur geringe Unterschiede in den Winkeln solcher Krystalle vorkommen. Dieses Gesetz ist unter dem Namen: Gesetz des Isomorphismus bekannt (15.).

Die isomorphen Körper können unter geeigneten Umständen sich in beliebigem Verhältniss ersetzen, ohne dass eine irgend bedeutende Aenderung in der Krystallform der Verbindung erfolgt. Kohlensaurer Kalk, $CaO . CO_2$, kohlensaure Magnesia, $MgO . CO_2$, kohlensaures Eisenoxydul, $FeO . CO_2$, und kohlensaures Manganoxydul $MnO . CO_2$, kommen in der Natur in Rhomboëdern krystallisirt

vor, deren Winkel nur wenig von einander abweichen. Man findet ferner nur sehr wenig von diesen verschiedene Rhomboëder, welche gleichzeitig kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Manganoxydul in unendlich wechselndem Verhältniss enthalten. Aus einer Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul scheiden sich Krystalle aus, welche gleichzeitig beide schwefelsaure Salze, in beliebigen Verhältnissen verbunden, enthalten, und diese Krystalle besitzen dieselbe Krystallform, wie jedes der einzelnen Salze für sich.

Das Gesetz des Isomorphismus liefert sehr werthvolle Anhaltspunkte für die Aufstellung der chemischen Formeln.

737. Wir haben oben (728.) die chemischen Aequivalentzahlen der einfachen Stoffe zusammengestellt, und dabei in der dritten Columne das Aequivalent des Wasserstoffs zur Einheit angenommen, in der vierten dagegen das Aequivalent des Sauerstoffs = 100 gesetzt. Wie leicht einzusehen, lassen sich die Zahlen der dritten Columne aus denen der vierten durch blosse Division mit 12,5 ableiten. Der blosse Anblick der dritten Columne zeigt, dass eine grosse Anzahl der Aequivalente einfacher Stoffe durch ganze Zahlen ausgedrückt ist, oder mit anderen Worten, dass viele Aequivalente der einfachen Stoffe Vielfache von dem Aequivalente des Wasserstoffs sind. Es ist dies in der That bei folgenden der Fall:

Wasserstoff	1,0
Sauerstoff	8,0
Stickstoff	14,0
Schwefel	16,0
Phosphor	31,0
Arsen	75,0
Kohlenstoff	6,0
Natrium	23,0
Calcium	20,0
Magnesium	12,0
Glycium	7,0
Lanthan	47,0
Didym	48,0
Eisen	28,0
Uran	60,0
Wolfram	92,0
Quecksilber	100,0
Silber	108,0.

Dieser Umstand hat einige Chemiker zu der Annahme veranlasst, dass die Aequivalente aller einfachen Stoffe genau Vielfache von dem Aequivalent des Wasserstoffs seien. Es ist indessen für einige dieser Stoffe, wie für Chlor, Kupfer und andere nachgewiesen worden, dass ihre Aequivalente diese Beziehung nicht zeigen, und wenn auch für andere Körper durch richtigere Bestimmung ihrer Aequivalentzahlen eine Uebereinstimmung mit einem Vielfachen des Wasserstoffäquivalents erzielt werden mag, so ist doch dieses kein allgemeines Gesetz.

Gesetze der Volumverhältnisse.

Volumverhältnisse der gasförmigen Verbindungen.

738. Die Versuche haben das Gesetz ergeben: Verbinden sich zwei einfache Gase mit einander, so stehen die Volume derselben in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss; das Volum der hierdurch entstehenden Verbindung steht auch zu der Summe der in Verbindung getretenen Gasvolume in einem einfachen Verhältniss. Dieses Gesetz gilt nicht nur für die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoffe, sondern auch für die Dämpfe, vorausgesetzt, dass man letztere in einer hinreichend hohen Temperatur untersucht, so dass die Gesetze der Ausdehnung derselben sich nicht merklich von denen der permanenten Gase unterscheiden.

Wir haben im Verlaufe dieses Buches eine grosse Anzahl von Thatsachen kennen gelernt, welche jenes Gesetz begründen. Wir wollen indessen nochmals darauf zurückkommen, um die zwischen den Aequivalenten und den Volumen der gasförmigen Stoffe bestehenden innigen Beziehungen mehr hervorzuheben.

739. 2 Volume Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Volum Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf. Da wir angenommen haben, das Wasser bestehe aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff, so muss 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Aeq. Wasserstoff durch 2 Vol. Wasserstoffgas dargestellt werden. Das Aequivalent des Wassers im gasförmigen Zustand muss offenbar durch 2 Volume dargestellt werden, denn diese 2 Volume entsprechen dem Aequivalentgewicht, wie wir es (730.) bestimmt haben.

In dem Wasserstoffhyperoxyd haben sich 2 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Sauerstoff, oder 2 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Sauerstoff verbunden. Das Wasserstoffhyperoxyd kann nicht ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand übergeführt werden, und man kann daher auch nicht angeben, wie viel Volume Gas seinem Aequivalent entsprechen.

740. Die Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs zeigen folgende Verhältnisse. Es verbinden sich:

2 Vol. Stickstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Stickstoffoxydul,
2 » » » 2 » » » 4 » Stickstoffoxyd,
2 » » » 3 » » » salpeteriger Säure *),
2 » » » 4 » » » 4 Vol. Untersalpetersäure.
2 » » » 5 » » » Salpetersäure.

Die Vergleichung dieser Volumverhältnisse mit den Aequivalentgewichten (723.) zeigt, dass das Aequivalent des Stickstoffs 2 Vol. dieses Gases entspricht, dass das Aequivalent des Stickstoffoxyduls 2 Vol., das des Stickstoffoxyds und der Untersalpetersäure 4 Vol. entspricht.

2 Vol. Stickstoff verbinden sich mit 6 Vol. Wasserstoff zu 4 Vol. Ammoniak.

Das Aequivalent des Ammoniakgases wird daher durch 4 Vol. dargestellt.

741. In den gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs mit Chlor, Brom, und Jod sind vereinigt:

2 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Chlor zu 4 Vol. Chlorwasserstoffgas;
2 » » » 2 » Brom » 4 » Bromwasserstoffgas;
2 » » » 2 » Jod » 4 » Jodwasserstoffgas.

Die Vergleichung dieser Volumverhältnisse mit den Gewichtsverhältnissen nach Aequivalenten lehrt, dass, sowie das Aequivalent des Wasserstoffs durch 2 Vol., auch das Aequivalent des Chlors, Broms und Jods durch 2 Vol. dargestellt werden muss, und dass die Aequivalente der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure 4 Vol. entsprechen.

742. Die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff zeigen folgende Beziehungen. Es vereinigen sich:

*) Das Aequivalentvolum der salpeterigen Säure ist noch nicht bestimmt worden.

2 Vol.	Chlor	mit	1 Vol.	Sauerstoff	zu	2 Vol.	unterchlorig. Säure;	
2 »	»	»	3 »	»	»	3 »	chloriger Säure;	
2 »	»	»	4 »	»	»	4 »	Unterchlorsäure;	
2 »	»	»	5 »	»	»		Chlorsäure;	
2 »	»	»	7 »	»	»		Ueberchlorsäure.	

Das Aequivalent der unterchlorigen Säure wird also durch 2 Vol., das der chlorigen Säure durch 3 Vol., das der Unterchlorsäure durch 4 Vol. dargestellt. Die den Aequivalenten der Chlorsäure und Ueberchlorsäure entsprechenden Volume kennt man nicht, weil diese Körper noch nicht im Dampfzustand untersucht wurden.

743. Vergleicht man die Volume zusammengesetzter Gase mit den Volumen ihrer Bestandtheile, so bemerkt man folgende Beziehungen:

1. *Vereinigen sich zwei einfache Gase zu gleichen Volumen, so ist das Volum der Verbindung gleich der Summe der Volume der in Verbindung getretenen Gase.* Beispiele: Stickstoffoxyd, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure.
2. *Vereinigen sich zwei Gase in dem Verhältniss von 2 : 1, so beträgt das Volum der Verbindung $^2/_3$ von der Summe der Volume der gasförmigen Bestandtheile*; oder mit anderen Worten, *die 3 Vol. Gas verdichten sich zu 2 Vol.* Beispiele: Wasserdampf, Stickstoffoxydul, Untersalpetersäure, unterchlorige Säure und Unterchlorsäure.

 Die Chemiker sind noch weiter gegangen und haben aus den vorhergehenden Gesetzen die Folgerung gezogen:
3. Enthält 1 Vol. eines aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzten Gases $^1/_2$ Vol. eines einfachen Gases, so muss das Volum des anderen gasförmigen Bestandtheils $^1/_2$ oder 1 Vol. betragen.

Man hat auf diese Weise das Gasvolum einiger, für sich nicht flüchtigen einfachen Stoffe aus dem bekannten Volum einer Verbindung und dem Volum des anderen darin enthaltenen Bestandtheils ermittelt. Auf diese Weise wurde die Dichtigkeit des Kohlenstoffdampfes aus der Zusammensetzung der Kohlensäure und der des Kohlenoxyds hergeleitet.

744. Es ist indessen zu bemerken, dass, obwohl die Mehrzahl der gasförmigen Verbindungen nach diesen Verhältnissen zusammengesetzt ist, doch eine nicht kleine Anzahl von Körpern eine Ausnahme bilden, so dass wir obige Sätze keineswegs als

den Ausdruck eines allgemeinen Gesetzes gelten lassen dürfen.

Der Schwefel bildet mit Wasserstoff und mit Sauerstoff eine gasförmige Verbindung. 1 Vol. schwefeligsaures Gas enthält 1 Vol. Sauerstoff; nach obigem Satze müsste daher $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf darin enthalten sein. Der durch den Versuch gefundenen Dichtigkeit des Schwefeldampfes zufolge ist aber statt dessen nur $\frac{1}{6}$ Vol. Schwefel darin vorhanden. 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas enthält 1 Vol. Wasserstoffgas; es müsste daher auch hierin $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf enthalten sein; der Versuch zeigt aber auch hier, dass nur $\frac{1}{6}$ Vol. darin vorhanden ist. Diese beiden Fälle wären also Ausnahmen von obigem Gesetz; es ist indessen denkbar, aber erst zu beweisen, dass bei den Verhältnissen, in welchen die Dichtigkeit des Schwefeldampfes bestimmt wurde, der Dampf nicht die Gesetze der Ausdehnung der permanenten Gase befolgte, und die dem wirklich gasförmigen Schwefel entsprechende Dichtigkeit nur $\frac{1}{3}$ von der Dichtigkeit ist, welche der Schwefeldampf unter den gewöhnlichen Umständen zeigt.

2 Vol. Halb-Chlorquecksilber (Calomel), Hg_2Cl, enthalten 2 Vol. Quecksilberdampf und 1 Vol. Chlor; hier hat die in dem zweiten Gesetz ausgedrückte Verdichtung stattgefunden. Aber 1 Vol. Einfach-Chlorquecksilber (Sublimat), $HgCl$, enthält 1 Vol. Quecksilberdampf und 1 Vol. Chlor; dies steht mit dem ersten Gesetz in Widerspruch.

Man hat noch weit zusammengesetztere Verdichtungsverhältnisse gefunden: 1 Vol. Phosphor- oder Arsenwasserstoff enthält $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphor- oder Arsendampf, 7 Vol. der Bestandtheile haben sich in der Verbindung zu 4 Vol. verdichtet.

745. In aller Strenge ist also nur das erste oben (738.) ausgesprochene Gesetz gültig, und zwar lässt sich dasselbe nicht nur auf die Verbindungen der einfachen Gase unter sich, sondern auch auf die Verbindungen der zusammengesetzten Gase mit einfachen oder zusammengesetzten Gasen anwenden. Allgemein ausgedrückt, heisst das Gesetz: *Bei der Vereinigung zweier Gase stehen die Volume derselben in einfachem Zahlenverhältniss, und das Volum der hierbei entstehenden Verbindung steht, im Gaszustand, in einfachem Verhältniss zu der Summe der Volume der in Verbindung getretenen Gase.* Die Verbindungen des Ammoniakgases mit den gasförmigen Säuren kann man als Beispiele für die Richtigkeit dieses Gesetzes anführen.

Specifisches Volum der festen und flüssigen Stoffe.

746. Vergleicht man die Volume der festen und flüssigen Stoffe, welche mit einander in Verbindung treten, so findet man meistens keine so einfachen Verhältnisse, wie bei den Gasen. Da diese Verbindungen stets in dem durch die Aequivalente ausgedrückten Gewichtsverhältniss erfolgen, und diese Gewichtsmengen eines Körpers unter denselben Verhältnissen auch stets denselben Raum einnehmen, so müssen auch die Verbindungen stets in constanten Volumverhältnissen stattfinden. Wir wollen nun untersuchen, in welchem Verhältniss die Volume der in Verbindung tretenden Stoffe gegenseitig stehen, und wie das Volum der Verbindung zur Summe der in Verbindung tretenden Volume sich verhält.

Bezeichnet man das Gewicht eines Aequivalents eines Stoffes mit A und das specifische Gewicht desselben mit S, so ist der Quotient $\frac{A}{S} = v$ das Volumen der durch das Aequivalent ausgedrückten Masse; man nennt dieses Volum das specifische Volum eines Körpers, da es ähnlich wie das specifische Gewicht nur eine Verhältnisszahl und von den als Einheiten für das Aequivalent und das specifische Gewicht gewählten Grössen abhängt. Einige Chemiker nennen diesen Quotient auch Aequivalentvolum, oder Atomvolum, da er das Volum des Aequivalents darstellt. Denkt man sich das Aequivalent in Grammen ausgedrückt, so bezeichnet das specifische Volum Cubikcentimeter.

747. In der nebenstehenden Tafel sind die specifischen Volume einiger einfachen festen und flüssigen Stoffe zusammengestellt.

Ein Ueberblick der specifischen Volume dieser einfachen Körper zeigt, dass die festen und flüssigen Stoffe sich nicht in einfachen Volumverhältnissen vereinigen wie die Gase. Eine gewisse Regelmässigkeit zeigt sich jedoch darin, dass die in chemischer Hinsicht einander ähnlichen Stoffe, besonders solche, welche isomorphe Verbindungen bilden, meist nahezu gleiche specif. Volume besitzen, dass also äquivalente Mengen derselben gleichen Raum einnehmen. Dies ist z. B. der Fall mit Schwefel und Selen — Chlor, Brom und Jod — Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Kupfer — Molybdän und Wolfram — Platin und Palladium.

Hierbei muss noch berücksichtigt werden, dass die specif. Gewichte und daher auch die specif. Volume nicht für gleiche

Substanz.	Aequivalent A.	Specif. Gew. S.	Specif. Volum $\frac{A}{S} = v.$
{Schwefel . . .	16,0	1,96	8,16
{Selen	39,3	4,80	8,18
{Chlor (flüssiges) .	35,5	1,38	25,7
{Brom (flüssiges) .	78,3	2,97	26,3
{Jod	126,3	4,95	25,5
Phosphor . . .	31,0	1,826	16,98
Arsen	75,0	5,8	12,9
Kalium	39,2	0,865	45,1
Natrium	23,0	0,97	23,7
{Eisen	28,0	7,70	3,63
{Mangan	27,6	8,0	3,45
{Nickel	29,6	8,8	3,36
{Kobalt	29,5	8,5	3,47
{Chrom	26,2	6,8	3,85
{Kupfer	31,7	8,96	3,53
Zink	32,5	6,9	4,72
Blei	103,6	11,39	9,09
{Molybdän . . .	47,1	8,64	5,45
{Wolfram. . . .	92,0	17,22	5,35
Quecksilber . . .	100,0	13,60	7,35
{Silber.	108,0	10,57	10,21
{Gold	196,4	19,34	10,16
{Platin.	98,6	21,53	4,58
{Palladium . . .	53,2	11,80	4,51

Umstände ermittelt sind, wie dies für Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur geschieht. Um auch erstere genau mit einander vergleichen zu können, müssten die specif. Gewichte für solche Temperaturen bekannt sein, in welchen die Wärme eine gleiche Einwirkung auf dieselben ausübt. Die Wärme dehnt die festen Körper höchst ungleich aus, so dass, wenn zwei Kör-

per für entsprechende Temperaturen genau das gleiche specif. Volum besitzen, dies für andere Temperaturen nicht der Fall sein wird, obwohl für nicht zu sehr abweichende Temperaturen eine annähernde Gleichheit der specif. Volume sich zeigen wird. Als entsprechende Temperaturen nimmt man für Flüssigkeiten diejenigen an, in welchen die Dämpfe gleichgrosse Spannung zeigen; für feste Körper hält man Temperaturen in gleichem Abstand vom Schmelzpunkt für vergleichbar. Auch muss noch bemerkt werden, dass jeder Körper, wenn er in verschiedenen Modificationen dargestellt werden kann, in jeder ein besonderes specif. Gewicht und daher auch besonderes specif. Volum besitzt.

748. Auch isomorphe Verbindungen besitzen ein annähernd gleiches specif. Volum. Als Beispiel führen wir das natürliche kohlensaure Bleioxyd (Weissbleierz) und den kohlensauren Strontian (Strontianit) an. Ihr specif. Volum ist nämlich:

	Aeq.	Specif. Gew.	Specif. Volum.
Kohlensaures Bleioxyd	133,6	6,47	20,6
Kohlensaurer Strontian	73,8	3,60	20,5

In gleicher Weise zeigen die rhomboëdrisch krystallisirten kohlensauren Salze, wie Kalkspath, Spatheisenstein, Zinkspath u. a., annähernd gleiches specif. Volum, und die Unterschiede desselben entsprechen den geringen Verschiedenheiten, die man in den Winkeln der Krystalle beobachtet hat.

749. Gesetzmässigkeiten in Betreff des Verhältnisses zwischen dem specif. Volum der Verbindung und der Summe der specif. Volume der Bestandtheile sind nicht mit Sicherheit bekannt, doch sind einige Regelmässigkeiten beobachtet worden. Zieht man z. B. von dem specif. Volum analoger Verbindungen das specif. Volum der betreffenden Bestandtheile ab, so bleibt in vielen Fällen ein gleicher Rest. Der in diesen Verbindungen gemeinsame Bestandtheil scheint daher in ihnen dasselbe Volum einzunehmen. Als Belege dafür führen wir an:

Substanz.	Aeq.	Specif. Gew.	Specif. Volum		Differenz.
			d. Verbind.	des Metalls.	
Kupferoxyd	39,7	6,53	6,09	3,53	2,56
Zinkoxyd	40,5	5,55	7,28	4,72	2,56
Salpeters. Silberoxyd	170,0	4,37	38,9	10,2	28,7
Salpeters. Bleioxyd	157,6	4,40	37,8	9,1	28,7

1 Aeq. Sauerstoff nimmt daher im Kupferoxyd und Zinkoxyd denselben Raum ein, sowie auch im salpetersauren Silberoxyd und Bleioxyd der durch NO_6 eingenommene Raum gleich gross ist.

Es ist hierbei vorausgesetzt worden, dass Silber und Blei, Kupfer und Zink ohne Volumveränderung in die Verbindungen eingetreten seien, weil sich dadurch das Volum des gemeinsamen Bestandtheils in sehr vielen Fällen gleich ergab. Wir können somit annehmen, dass in den Oxyden 1 Aeq. Sauerstoff einen Raum von 2,56 einnehme, und ähnlich, dass in den salpetersauren Salzen die Summe des von NO_6 eingenommenen Raumes 28,7 sei. Bei den Verbindungen der leichten Metalle lässt sich dagegen nicht annehmen, dass sie in ihren Verbindungen denselben Raum erfüllten wie im freien Zustande. Das specif. Volum des schwefelsauren Kalis ist z. B. 33,6, während das specif. Volum des Kaliums 45,1 beträgt. Ein Aequivalent Kalium nimmt daher in freiem Zustande einen grösseren Raum ein, als 1 Aeq. schwefelsaures Kali. Der Raum, welchen das Kalium (und ähnlich bei den anderen leichten Metallen) in seinen Verbindungen einnimmt, lässt sich aus dem specif. Volum der Kalisalze berechnen, unter der Voraussetzung, dass die gemeinsamen Bestandtheile der verschiedenen Metallsalze einen unveränderten Raum einnehmen. Aus dem Aequivalent (101,2) des salpetersauren Kalis und dem specif. Gewicht desselben (1,933) berechnet sich das specif. Volum 52,3. Da wir oben gesehen haben, dass NO_6 in den salpetersauren Salzen den Raum 28,7 einnimmt, so muss der Raum des Aequivalents Kalium 52,3 — 28,7 = 23,6 betragen*).

Wir wollen uns indessen nicht weiter mit ähnlichen Regelmässigkeiten, die man beobachtet zu haben glaubt, hier befassen, da sie noch nicht gehörig festgestellt sind. Das Angeführte berechtigt zu der Ueberzeugung, dass auch in dem Volumverhältniss fester und flüssiger Verbindungen Gesetzmässigkeiten stattfinden, deren vollständige Auffindung der Zukunft angehört.

Gesetz der specifischen Wärme der Körper.

750. Um die Temperatur gleicher Gewichte der verschiedenen Stoffe um eine gleiche Anzahl von Graden zu erhöhen, braucht man sehr ungleiche Wärmemengen. Man findet dies

*) Es verdient bemerkt zu werden, dass dies fast genau mit dem specif. Volum des freien Natriums oder der Hälfte des specif. Volums des freien Kaliums übereinstimmt.

leicht, wenn man zu einem bestimmten Gewicht Wasser gleichviel von diesen Körpern im erwärmten Zustand bringt, und misst, um wie viel die Temperatur des Wassers steigt, wenn sich die hineingebrachten Körper um eine gleiche Anzahl von Graden abkühlen. Man nennt Wärmecapacität oder specifische Wärme der Körper die relativen Wärmemengen, welche die Gewichtseinheit (1 Kilogramm z. B.) dieser Körper braucht, um ihre Temperatur von 0° bis 100° zu erhöhen; man drückt dieselbe in Zahlen aus, und nimmt dabei die zur Erhöhung der Temperatur der Gewichtseinheit Wasser von 0° bis 100° nöthige Wärmemenge gleich 1 an.

Vergleicht man die specifische Wärme der festen einfachen Stoffe mit ihren chemischen Aequivalenten, so findet man meistens: dass die specifischen Wärmen in umgekehrtem Verhältniss zu den chemischen Aequivalenten stehen. Es giebt nur wenige Ausnahmen davon, und auch diese verschwinden, wenn man die von uns angenommenen chemischen Aequivalente durch 2 theilt. Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei den einfachen Gasen, wenn man sie unter sich vergleicht.

751. Wenn man also für das Gesetz der specifischen Wärme keine Ausnahmen gelten lassen wollte, so müsste man für Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Kalium, Natrium und Silber halb so grosse Aequivalente annehmen, und die Formeln der Verbindungen dieser Stoffe würden hierdurch eine entsprechende Veränderung erleiden. Statt HO, KO, NaO, AgO, KCl, HCl, AgCl u. s. w. müsste man H_2O, K_2O, Na_2O, Ag_2O, K_2Cl_2, H_2Cl_2, Ag_2Cl_2 u. s. w. schreiben; denn wenn die Aequivalente dieser Stoffe nur halb so gross angenommen werden, muss man doppelt so viel Aequivalente nehmen, um dieselbe Zusammensetzung zu erhalten.

Es giebt übrigens nur wenige Chemiker, welche diese thermischen Aequivalente bei den chemischen Formeln anwenden.

Theorie der Atome.

752. Die chemischen Aequivalente drücken die Gewichtsverhältnisse aus, nach welchen die Körper sich unter einander verbinden; die Lehre von den Aequivalenten wird stets richtig sein,

welche Ansicht über die Molekularconstitution der Körper man auch immerhin haben mag, weil sie der unmittelbare Ausdruck der durch den Versuch gefundenen Thatsachen ist.

Man hat aber auch auf die Gesetze der chemischen Aequivalente eine Theorie gegründet, welche eine Erklärung dieser Gesetze zu geben sucht. Man kann die völlige Uebereinstimmung der Thatsachen mit den aus der Theorie der Atome gefolgerten Schlüssen, als einen starken Beweisgrund für die Richtigkeit der Hypothese anführen. Wir wollen in dem Folgenden den wesentlichen Inhalt der Atomtheorie darlegen.

Wie schon (3.) angeführt wurde, halten die Chemiker die Theilbarkeit des Stoffes nicht für unbegränzt, sondern sie nehmen an, dass alle einfachen Körper aus sehr kleinen Theilchen, Atome oder Moleküle genannt, bestehen, welche keiner weiteren Theilung fähig sind. Alle diese Atome eines einfachen Stoffes sind einander gleich und gleich schwer. Die Verbindungen der einfachen Atome entstehen nach dieser Hypothese dadurch, dass sich die Atome der einfachen Stoffe neben einander lagern. Das Atom eines zusammengesetzten Stoffes besteht hiernach aus einer Gruppe der Atome der darin enthaltenen einfachen Stoffe. Dasselbe ist mechanisch nicht weiter theilbar, sondern nur durch Einwirkung chemischer Kräfte, welche die Verwandtschaft der einzelnen Atome aufheben, und dadurch eine Trennung der das zusammengesetzte Atom bildenden einfachen Atome bewirken.

Die relativen Gewichte dieser Atome der verschiedenen Stoffe werden durch die Aequivalentzahlen ausgedrückt. Nimmt man z. B. an, dass das Wasser durch Vereinigung einer gleichen Anzahl von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen entstanden ist, so müssen die Gewichte der Wasserstoff- und Sauerstoffatome sich wie 1 : 8 verhalten, weil stets 1 Gewichtstheil Wasserstoff sich mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff vereinigt.

Das Gesetz der multiplen Proportionen ergiebt sich als eine nothwendige Folgerung der Atomtheorie. Die Verbindungen bestehen nämlich hiernach aus auf gleiche Weise zusammengesetzten Atomen, und es ist daher nur möglich, dass sich 1 Atom des Körpers A mit 1, 2, 3, 4, 5 . . . Atomen von B; oder 2 Atome von A mit 1, 2, 3, 4, 5 . . . Atomen von B, oder 3 Atome von A mit 1, 2, 3, 4, 5 . . . Atomen von B zu einem zusammengesetzten Atom vereinigen. Da nun das relative Gewicht eines jeden Atoms durch die Aequivalent-

zahl des Körpers ausgedrückt wird, so kann die Verbindung nur in Vielfachen der Aequivalentzahlen erfolgen.

Das Gewicht des zusammengesetzten Atoms wird durch die Summe der Gewichte der in Verbindung getretenen Atome ausgedrückt. Dies giebt uns den Grund an, warum das Aequivalent einer Verbindung gleich der Summe der Aequivalente der mit einander verbundenen Stoffe ist.

753. Die Anzahl der in einem zusammengesetzten Atom enthaltenen einfachen Atome lässt sich durch den Versuch begreiflicher Weise nicht ermitteln, und es bleibt daher von dem Ermessen der Chemiker abhängig, dafür bestimmte Zahlen anzunehmen. Man kann z. B. statt in dem Wasser 1 Atom Sauerstoff mit 1 Atom Wasserstoff, auch 1 Atom Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff (oder mit einer beliebigen anderen Anzahl) verbunden annehmen; das Atomgewicht des Wasserstoffs würde in letzterem Falle nur halb so gross sein als in ersterem. Die meisten Chemiker sind übereingekommen, den Atomen die relativen Gewichte der Aequivalente zu geben, und daher Atomgewicht und Aequivalentzahl als gleichbedeutend anzunehmen.

Andere Chemiker haben einer anderen Ansicht den Vorzug gegeben, welche aber mit den jetzt bekannten Thatsachen in Widerspruch steht. Sie nehmen an, dass gleiche Volume der einfachen Gase unter denselben Verhältnissen des Drucks und der Temperatur die nämliche Anzahl von Atomen enthalten. Da 1 Volum Sauerstoff sich mit 2 Volumen Wasserstoff zu Wasser verbindet, so besteht nach dieser Annahme das Wasser aus 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff, und die atomistische Zusammensetzung des Wassers muss durch H_2O dargestellt werden. Da ferner 2 Volume Stickstoff sich mit 1, 2, 3, 4, 5 Volumen Sauerstoff verbinden, so nehmen sie an, dass auch 2 Atome Stickstoff mit 1, 2, 3, 4, 5 Atomen Sauerstoff sich verbunden haben, und schreiben die Formeln dieser Verbindungen:

$$N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5.$$

1 Vol. Chlor vereinigt sich mit 1 Vol. Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure; um aber den Zahlenverhältnissen der Aequivalente zu entsprechen, nehmen einige Chemiker an, dass sich 2 Vol. Chlor mit 2 Vol. Wasserstoff, mithin 2 Atome Chlor mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigen, wonach die atomistische Formel der Chlorwasserstoffsäure H_2Cl_2 geschrieben wird. Das Atomgewicht des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, und in ähnlicher Weise das des Broms, Jods, Fluors, Phosphors, Antimons, Arsens wird

daher von diesen Chemikern nur halb so gross wie das Aequivalent dieser Stoffe angenommen.

Wollte man aber der Annahme, dass alle einfachen Gase in einem gleichen Volum die nämliche Anzahl Atome enthalten, treu bleiben, so müsste man auch sagen, dass 1 Atom Schwefel sich mit 6 Atomen Wasserstoff und mit 6 Atomen Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure vereinigt, weil 1 Vol. Schwefeldampf mit 6 Vol. Wasserstoff und 6 Vol. Sauerstoff darin verbunden ist, und die atomistische Formel der Verbindungen müsste SH_6 und SO_6 geschrieben werden. Kein Chemiker hat sich aber entschlossen, letztere Formeln, welche den Gesetzen des Isomorphismus widerstreiten, anzunehmen, sondern man hat für diesen Fall auf die Grundhypothese verzichtet, und die atomistischen Formeln H_2S und SO_2 geschrieben.

Um die atomistische Schreibweise mit der gewöhnlich gebrauchten Bezeichnung nach Aequivalenten mehr in Uebereinstimmung zu bringen, schreibt man gewöhnlich Ħ statt H_2; oder Ꞓl statt Cl_2, so dass die atomistische Formel des Wassers durch ĦO, die des Chlorkaliums durch KꞒl u. s. w. dargestellt wird.

Dritter Theil.

Die organischen Verbindungen.

754. Die in den Pflanzen und Thieren ausschliesslich vorkommenden Stoffe unterscheiden sich von den in der unorganischen Natur sich findenden Körpern in vielen Beziehungen. Durch Einwirkung verschiedener Kräfte kann man aus ersteren Stoffen eine grosse Anzahl von Verbindungen ableiten, welche noch ähnliche Verhältnisse zeigen wie die Stoffe, aus denen sie entstanden sind, sich aber immer mehr und mehr dem Verhalten der unorganischen Verbindungen nähern, und zuletzt in diese übergehen, so dass von den höchst zusammengesetzten organischen Verbindungen bis zu den einfachsten unorganischen Körpern eine ununterbrochene Stufenleiter sich herstellen lässt. Man kann aber auch umgekehrt, von den einfachsten unorganischen Stoffen ausgehend, durch verschiedene Processe zusammengesetztere Verbindungen darstellen, und auf diese Weise Stoffe erhalten, welche mit den, in den lebenden Wesen vorkommenden, oder den daraus abgeleiteten Körpern identisch sind. Man hat zwar auf letztere Weise noch bei weitem nicht alle organischen Stoffe dargestellt, sondern bis jetzt nur die in der Stufenleiter ziemlich tief stehenden, und daher ziemlich einfach zusammengesetzten Glieder hervorgebracht, und es ist gegenwärtig noch nicht zu entscheiden, ob es überhaupt möglich ist, die letzten Producte des Pflanzenlebens durch blosse chemische Kräfte (wie man sagt künstlich) darzustellen.

755. Alle organischen Stoffe enthalten Kohlenstoff; sie sind ferner wesentlich dadurch von den unorganischen Stoffen unterschieden, dass in ihnen zusammengesetzte Stoffe die Rolle spielen, wie die einfachen Stoffe in den unorganischen Körpern. Wir wollen dies an einem Beispiel deutlich zu machen suchen.

Wir haben (S. 339 ff.) die Verbindungen des Kaliums beschrieben, und gesehen, dass dieser einfache Körper sich mit Sauerstoff zu Kali (KO), mit Chlor und Jod zu Chlorkalium (KCl), und Jodkalium (KJ), mit Schwefel zu Schwefelkalium (KS) vereinigt; dass diese Verbindungen sich wieder mit zusammengesetzten Körpern vereinigen: Kali z. B. mit Salpetersäure zu salpetersaurem Kali ($KO . NO_5$); mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali ($KO . SO_3$); das Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KS . HS). Unter den organischen Stoffen wiederholen sich dieselben Verhältnisse. Es giebt einen aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Stoff, Aethyl genannt, von der Formel: C_4H_5, welchen wir durch das Zeichen: $Ae \doteq C_4H_5$, darstellen wollen, der sich in ähnlicher Weise wie Kalium mit einfachen Stoffen vereinigt, und dessen Verbindungen sich mit anderen zusammengesetzten Stoffen in entsprechender Weise verbinden. Die Beziehungen der Verbindungen des Kaliums und des Aethyls fallen beim Zusammenstellen der Formeln deutlich in die Augen:

KO Kali,	AeO Aethyloxyd (Aether),
KCl Chlorkalium,	AeCl Chloräthyl,
KJ Jodkalium,	AeJ Jodäthyl,
KS Schwefelkalium,	AeS Schwefeläthyl,
KO . HO Kalihydrat,	AeO . HO Aethyloxydhydrat (Alkohol),
$KO . NO_5$ salpetersaures Kali,	$AeO . NO_5$ salpetersaures Aethyloxyd,
$KO . SO_3$ schwefelsaures Kali,	$AeO . SO_3$ schwefelsaures Aethyloxyd,
KS . HS Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium,	AeS . HS Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl,

u. s. w.

Die zusammengesetzten Stoffe, welche sich in ihren Verbindungen wie einfache Stoffe verhalten, nennt man zusammengesetzte Radicale, und man kann hiernach die organische Chemie als die Chemie der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale definiren.

Viele von diesen zusammengesetzten Radicalen sind für sich noch nicht dargestellt worden, obgleich man jetzt schon eine Anzahl derselben im freien Zustande kennt. Es ist aber auch gar nicht nothwendig, um das Vorhandensein eines Radicals zu erkennen, dasselbe zu isoliren, sondern es genügt, sich zu über-

zeugen, dass ein und derselbe zusammengesetzte Stoff aus einer Verbindung mit einem einfachen Stoff abgeschieden und unveränderlich in andere Verbindungen übergeführt werden kann, dass man z. B. aus der Sauerstoffverbindung desselben den Sauerstoff wegnehmen und durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. ersetzen kann, oder dass man aus einer niedrigeren Oxydationsstufe desselben eine höhere darstellen kann. Auch in der unorganischen Chemie erkannte man die Existenz des Fluors, lange bevor man es für sich dargestellt hatte, daran, dass der nämliche Stoff aus einer Verbindung in die andere übergeführt werden konnte, dass man in der Calciumverbindung das Calcium wegnehmen und durch Wasserstoff, Kalium, Silber u. s. w. ersetzen konnte.

Die Natur bedient sich also zur Hervorbringung von zahlreichen organischen Verbindungen eines sehr einfachen Mittels; sie schafft neue Elemente durch Vereinigung anderer, einfacher Stoffe.

756. Nicht alle organischen Stoffe sind blosse Verbindungen von zusammengesetzten Radicalen mit einfachen Stoffen, sondern viele derselben sind durch Vereinigung zusammengesetzter Stoffe unter einander entstanden. Es treten hierbei eigenthümliche, von den früher betrachteten abweichende Verhältnisse ein. Durch die Vereinigung einer Säure mit einer Basis entsteht, wie wir (S. 283) gesehen haben, ein Salz; bringt man ein solches Salz mit einer stärkeren Säure zusammen, so wird die schwächere Säure abgeschieden und die stärkere Säure nimmt in dem Salz deren Stelle ein, wodurch ein neues Salz entsteht. Ebenso verhält es sich, wenn man zu einem Salz eine Basis bringt, welche unter den gegebenen Umständen stärker ist als die in dem Salz enthaltene Basis. Die schwächere Basis wird von der stärkeren Basis aus der Verbindung abgeschieden und ein neues Salz gebildet. Kommen ferner zwei Salze zusammen, so findet unter den früher (315 ff.) beschriebenen Verhältnissen ein Austausch zwischen den darin enthaltenen Basen und Säuren statt. Auch unter den organischen Verbindungen giebt es Säuren, Basen und durch Vereinigung von beiden entstandene Salze, welche vollkommen dieselben Erscheinungen darbieten, wie die unorganischen salzartigen Verbindungen. Dagegen kommen auch Verbindungen zusammengesetzter Stoffe vor, welche sich nicht durch Zusammenbringen mit stärkeren Säuren oder Basen trennen lassen, und welche mit Salzen nicht die Erscheinung zeigen, dass eine doppelte Zersetzung beider Verbindungen erfolgt. Solche Ver-

bindungen nennt man gepaarte Verbindungen. Es giebt z. B. viele Säuren, welche sich mit anderen zusammengesetzten Verbindungen, Paarlinge genannt, vereinigen, ohne dass hierdurch ein Salz gebildet wird. Durch Zusammenbringen der Säure mit einer Basis wird der Paarling nicht von der Säure abgeschieden, sondern die mit dem Paarling verbundene Säure vereinigt sich mit der Basis. Durch die Vereinigung der Säure mit dem Paarling sind also die sauren Eigenschaften derselben nicht aufgehoben worden. In den meisten Fällen sättigt indessen die gepaarte Säure nicht so viel Basis, als die darin enthaltene Säure im freien Zustande, sondern eine geringere Menge (867.). In ähnlicher Weise giebt es gepaarte organische Basen, in welchen die Basis die Fähigkeit nicht verloren hat, sich mit Säuren zu vereinigen.

Die gepaarten Verbindungen lassen sich also nicht in derselben Weise wie die unorganischen Salze zersetzen; durch Einwirkung starker Agentien zerfallen sie indessen, wie wir später sehen werden, in einfachere Verbindungen, wobei in den meisten Fällen die Elemente des Wassers aufgenommen werden.

Bestandtheile der organischen Stoffe.

757. Die Bestandtheile der organischen Verbindungen sind von denen der unorganischen Stoffe nicht verschieden; alle organischen Körper enthalten indessen Kohlenstoff, die meisten auch Wasserstoff, eine grosse Anzahl ausserdem Sauerstoff. Es giebt nur wenige organische Verbindungen, welche neben Kohlenstoff nur Stickstoff enthalten, dagegen sind die Verbindungen von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, sowie die von Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nicht selten. Ausser den bis jetzt erwähnten einfachen Stoffen kommt in manchen organischen Körpern noch Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon, Zink u. s. w. vor, und es steht zu erwarten, dass noch viele andere, vielleicht alle Elemente als Bestandtheile organischer Verbindungen eingeführt werden.

Organische Elementaranalyse.

758. Die Ermittelung der Zusammensetzung organischer Körper ist eine der wesentlichsten Bedingungen zur genauen Erkenntniss derselben, und erst seitdem man derselben einen grösseren Werth beilegte und genaue Methoden zur Bestimmung der Elemente organischer Verbindungen einführte, datiren sich die raschen Fortschritte der organischen Chemie. Bevor man zur Bestimmung des Mengenverhältnisses schreitet, in welchem die einfachen Stoffe in einem organischen Körper vorhanden sind, ist es durchaus nöthig, sich zu versichern, ob ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente vorhanden sind. In den natürlich vorkommenden organischen Körpern hat man auf einen Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Phosphor, sowie auf die beim Verbrennen zurückbleibenden Bestandtheile (Asche genannt) sein Augenmerk zu richten; bei den künstlich dargestellten organischen Stoffen hat man aber ausserdem auf die Gegenwart von Chlor, Brom, Jod, Selen u. s. w. Rücksicht zu nehmen. Man hat daher einen organischen Stoff, bevor man zu dessen Elementaranalyse schreitet, auf die Gegenwart dieser Elemente zu prüfen.

Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff.

759. Die meisten stickstoffhaltigen organischen Stoffe entwickeln beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre einen Geruch nach verbrannten Federn; die hierbei entweichenden Dämpfe enthalten Ammoniak, dessen Gegenwart man leicht daran erkennt, dass ein mit Lackmus gefärbtes, durch Säuren geröthetes feuchtes Papier beim Einbringen in den beim Erhitzen entweichenden Dampf wieder blau gefärbt wird. Nähert man ferner der Oeffnung der Glasröhre, in welcher das Erhitzen stattfand, einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, so entstehen Nebel von Salmiak (422.).

Besser noch verfährt man bei der Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff in der Weise, dass man die organische Substanz nicht für sich, sondern gemengt mit Kali- oder Kalkhydrat, erhitzt. Manche stickstoffhaltige organische Substanzen entwickeln nämlich beim Glühen für sich neben Ammoniak auch flüchtige Säuren, welche sich mit dem Ammoniak verbinden und die Reaction desselben auf Lackmus oder Chlorwasserstoffsäure aufheben.

Beim Erhitzen mit Kali- oder Kalkhydrat werden die organischen Säuren zurückbehalten, in stärkerer Hitze völlig zerstört, und das Ammoniak entweicht in freiem Zustande, so dass es sich leicht erkennen lässt.

Organische Substanzen, welche unzersetzt flüchtig sind, verflüchtigen sich auch beim Erhitzen mit Kalihydrat häufig, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Man muss dieselben dampfförmig durch eine mit einer Mischung von Kalkhydrat und Kalihydrat gefüllte und zum Glühen erhitzte Röhre leiten, und das hieraus entweichende Gas auf einen Gehalt an Ammoniak prüfen. Um der völligen Abwesenheit von Stickstoff in einer organischen Substanz versichert zu sein, verbrennt man sie durch Mischen mit Kupferoxyd und Glühen in der bei der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs beschriebenen Weise (766.), und sammelt das hierbei freiwerdende Stickstoffgas auf. Ist die Substanz stickstofffrei, so erhält man dabei natürlich kein Stickstoffgas.

Prüfung auf einen Gehalt an Schwefel.

760. Eine grosse Anzahl, besonders thierischer, Stoffe enthält Schwefel unter ihren Bestandtheilen. Verbrennt man diese Substanzen durch Erhitzen mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter, wobei der Sauerstoff des Salpeters die Verbrennung bewirkt, so geht der Schwefel in Schwefelsäure über. Löst man daher die durch Glühen weiss gewordene Mischung in Wasser unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure auf, so enthält die Lösung neben Chlorkalium eine gewisse Menge schwefelsaures Kali, und die filtrirte saure Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Chlorbarium einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt (338.). Hierdurch giebt sich ein Gehalt an Schwefel in einer organischen Substanz in allen Fällen zu erkennen.

Prüfung auf einen Gehalt an Phosphor.

761. Beim Verbrennen organischer phosphorhaltiger Substanzen mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter geht der Phosphor in Phosphorsäure über, die mit dem Kali in Verbindung tritt. Löst man die geglühte Masse in Wasser auf, neutralisirt sie mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt sie hierauf mit überschüssigem Ammoniak und einer mit so viel Salmiak vermengten Lösung von schwefelsaurer Magnesia, dass letztere durch Ammoniak nicht getrübt wird, so entsteht bei Gegenwart von Phosphorsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak (465.).

Prüfung auf einen Gehalt an Chlor, Brom oder Jod.

762. Die chlorhaltigen organischen Substanzen geben, in ihren Lösungen mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, keinen Niederschlag von Chlorsilber; man muss zuerst die organische Verbindung zerstören, um die gewöhnlichen Reactionen der Chlormetalle zu erhalten. In ähnlicher Weise verhalten sich die organischen brom- oder jodhaltigen Stoffe. Um daher eine organische Substanz auf einen Gehalt an Chlor, Brom oder Jod zu prüfen, glüht man dieselbe mit Kalkhydrat, löst die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure auf und versetzt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd. Ein Gehalt an Chlor, Brom oder Jod giebt sich durch einen weissen, käsigen Niederschlag zu erkennen, und man kann aus den (667 ff.) angeführten Eigenschaften dieser Silberverbindungen leicht nachweisen, welcher von diesen Stoffen vorhanden ist.

In ähnlicher Weise verfährt man zur Prüfung auf andere Elemente; im Allgemeinen zerstört man die organische Verbindung und untersucht die dadurch entstehenden unorganischen Producte. Was die Nachweisung von Wasserstoff und Sauerstoff betrifft, so verfährt man dabei wie bei der quantitativen Analyse (763.) beschrieben wird. In den meisten Fällen lässt sich ein Gehalt an beiden Elementen daran erkennen, dass beim Erhitzen der Substanz in einer Proberöhre ein Anflug von Wasser sich abscheidet.

Quantitative organische Elementaranalyse.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

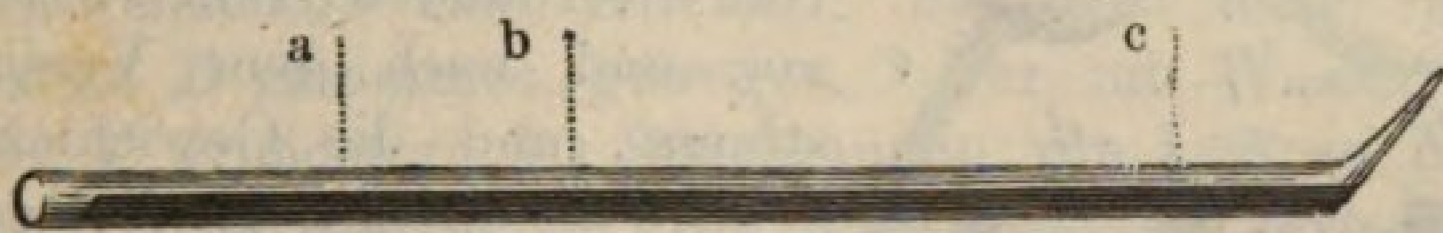
763. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der organischen Stoffe wird immer in einer Operation ermittelt: Man verbrennt eine gewogene Menge der organischen Substanz mit einem leicht reducirbaren Metalloxyd, verwandelt hierdurch den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser und fängt beide, ohne etwas davon zu verlieren, in Apparaten auf, deren Gewicht bekannt ist, so dass durch die Gewichtszunahme die Menge der entstandenen Kohlensäure und des Wassers gefunden wird.

Als Verbrennungsmittel wendet man gewöhnlich das durch

Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd dargestellte schwarze Kupferoxyd an, welches vor jeder Operation nochmals ausgeglüht und bei abgehaltener Luft so weit erkalten gelassen wird, dass man es ohne Nachtheil mit der organischen Substanz mengen kann.

Die zur Analyse bestimmte organische Substanz, welche vorher fein gepulvert werden muss, wird abgewogen (gewöhnlich 300 bis 500 Milligramme), in einem lauwarmen Porcellanmörser mit dem Kupferoxyd innig vermischt, und in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas eingefüllt. Diese Verbrennungsröhre (Fig. 168) ist vor der Glasbläserlampe am einen Ende in

Fig. 168.



eine Spitze ausgezogen, hierauf gereinigt und getrocknet worden. Das Ende bis *c* füllt man mit reinem Kupferoxyd an; hierauf folgt von *c* bis *b* die Mischung des Kupferoxyds mit der zu analysirenden Substanz, von da bis *a* das zum Ausspülen des Mörsers verwendete Kupferoxyd und endlich noch reines Kupferoxyd. Die so gefüllte Röhre wird in einen langen, aus Eisenblech verfertigten Verbrennungsofen gelegt (Fig. 169) und mittelst eines trocknen Korkes das zur Aufnahme des Wassers bestimmte Chlorcalciumrohr luftdicht befestigt. Dieser Apparat besteht aus einer mit Chlorcalciumstücken gefüllten Röhre von beistehender Form (Fig. 170), welche bei *f* mit einem Kork ver-

Fig. 169.

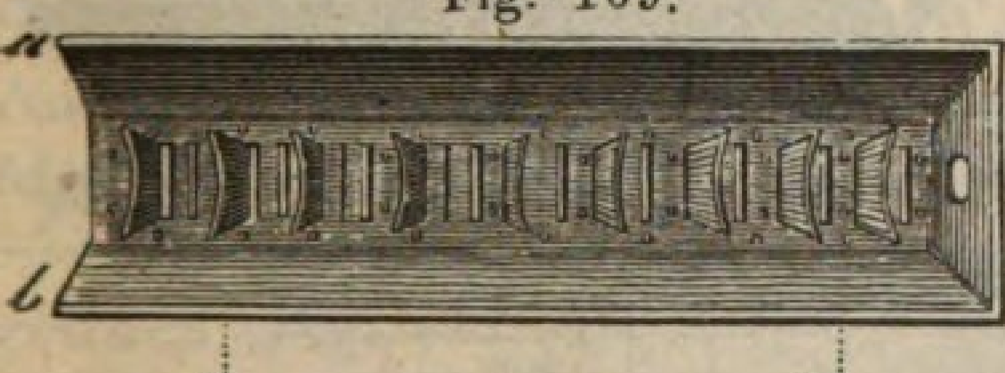


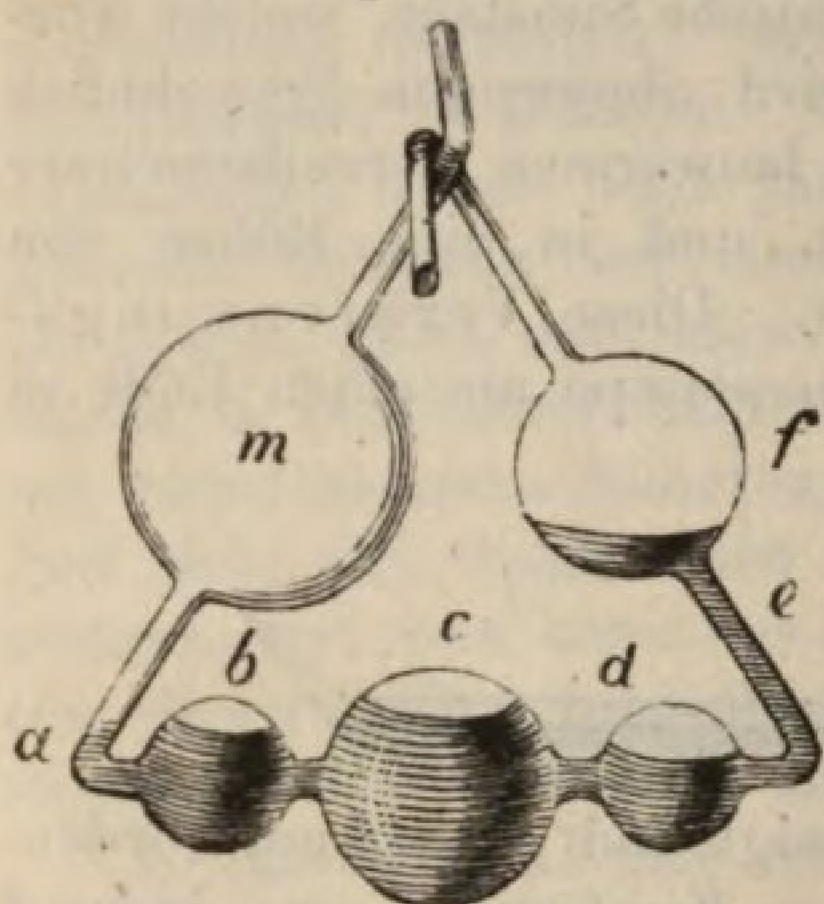
Fig. 170.



schlossen ist, durch welchen die enge Glasröhre *g* geht. Der Kork wird hierauf bei *f* mit Siegellack überzogen. Das Chlorcalciumrohr wird vor dem Versuch gewogen; das durch Verbrennen der organischen Substanz entstandene Wasser scheidet sich zum Theil zwischen *a* und *b* tropfbar flüssig ab, und der übrige Theil wird von dem Chlorcalcium aufgenommen, so dass die

durchstreichenden Gase vollkommen getrocknet austreten. Nach beendigter Verbrennung wird das Chlorcalciumrohr abermals gewogen, und die Gewichtszunahme desselben drückt die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers aus.

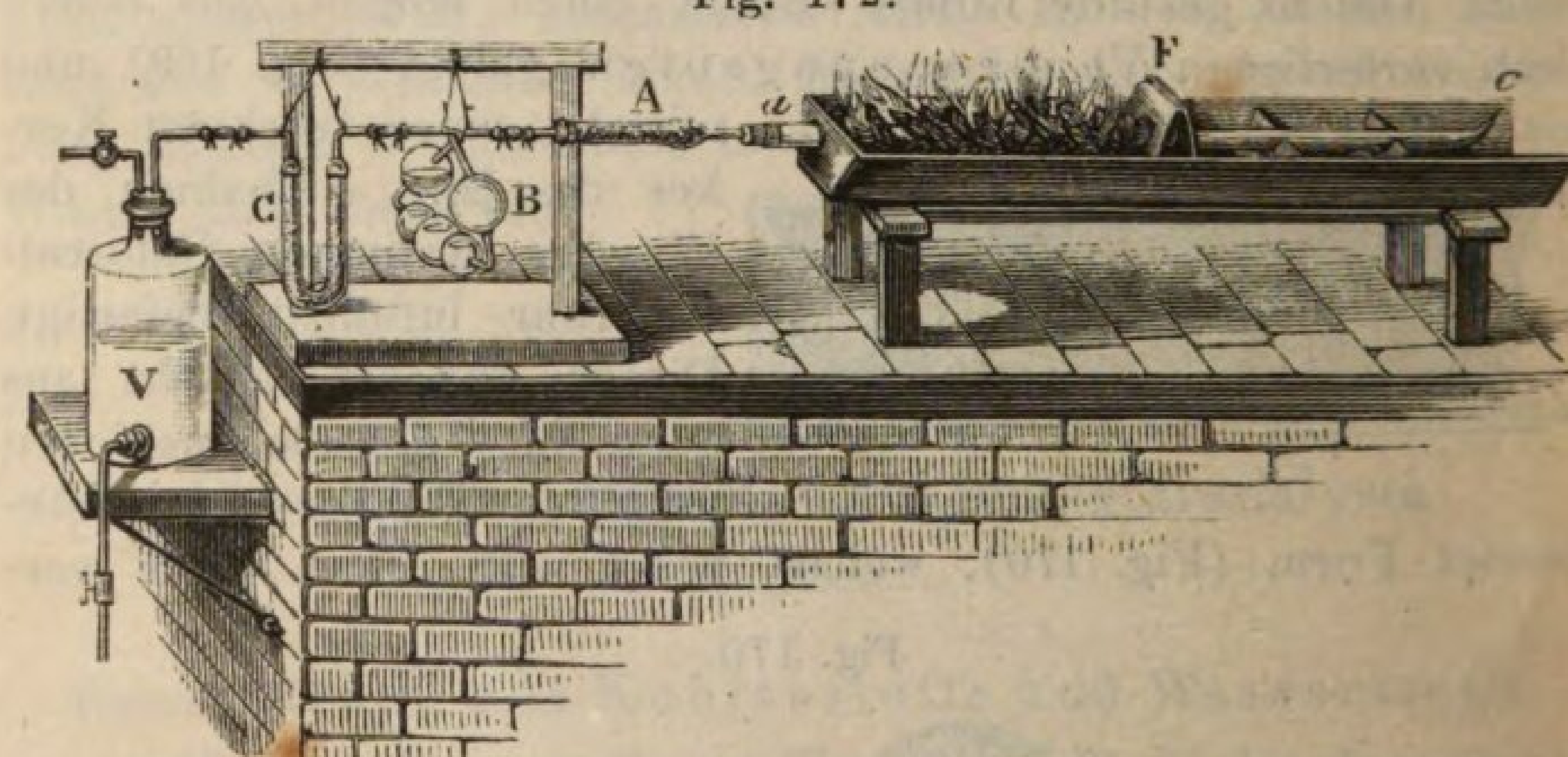
Fig. 171.



Die bei der Verbrennung entstandene Kohlensäure geht durch das Chlorcalciumrohr und wird von Kalilauge, die in einem Liebig'schen Kugelapparat (Fig. 171) enthalten ist, aufgenommen. Dieser Apparat *B* (Fig. 172) ist durch ein Kautschukrohr mit der Chlorcalciumröhre verbunden; sein Gewicht wird vor und nach dem Versuch bestimmt, und die Gewichtszunahme drückt die Menge der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure aus.

Hat man diese Apparate vorgerichtet und in der in Fig. 172 dargestellten Weise *) verbunden, so erhitzt man den vorderen Theil *a* der Verbrennungsröhre durch Umgeben mit glühenden

Fig. 172.



Kohlen, schützt dabei die hinteren Theile vor der Wirkung der Hitze durch einen Schirm *F* und rückt denselben, wenn das Kupferoxyd vorn glüht, allmälig nach hinten, so dass auch die Mischung der organischen Substanz mit dem Kupferoxyd zum Glühen kommt und verbrennt. Das Wasser verdichtet sich in

*) In obiger Figur 172 sind die Apparate *C* und *V* unwesentlich und können weggelassen werden.

der Chlorcalciumröhre *A*, die Kohlensäure in dem Kaliapparate *B*, und wenn zuletzt die ganze Röhre rothglüht und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Man bricht hierauf die Spitze der Verbrennungsröhre *c* ab und saugt langsam Luft ein, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate überzuführen, worauf der Apparat auseinandergenommen und die Wägung ausgeführt wird.

Man verbindet zuweilen den Kaliapparat *B* (Fig. 172) noch mit einer U-förmigen Röhre *C* und einem Aspirator *V*. Die Röhre *C* ist mit Stücken von Kalihydrat gefüllt und dient zur Aufnahme der geringen Menge von Wasserdampf, welchen die aus *B* entweichende Luft mitführt. Sie wird daher mit dem Kaliapparate *B* zusammen gewogen. Der mit Wasser gefüllte Aspirator *V* erleichtert das Durchsaugen von Luft zu Ende des Versuchs. Während der Verbrennung ist der obere Hahn *r* geöffnet, so dass die Luft durch ihn entweichen kann; nach Beendigung der Verbrennung öffnet man den unteren Hahn *r'* und verschliesst *r*, so dass das ausfliessende Wasser durch Luft ersetzt wird, welche bei *c* eindringt und den ganzen Apparat durchströmt.

Da die Zusammensetzung der Kohlensäure (sie enthält 27,27 Proc. Kohlenstoff) und die des Wassers (es enthält 11,11 Proc. Wasserstoff) bekannt ist, so kann man aus dem Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers leicht die, in der zur Analyse verwendeten Menge der organischen Substanz enthaltene Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen.

Flüchtige Flüssigkeiten werden in zugeschmolzenen Glaskügelchen (Fig. 173) abgewogen. Man füllt die Verbrennungsröhre zum vierten Theil mit Kupferoxyd an, bringt das Kügelchen ein, nachdem man vorher die Spitze desselben abgebrochen hat, und füllt hierauf die ganze Röhre mit frisch ausgeglühtem, in einer verschlossenen Röhre erkaltetem Kupferoxyd an. Der Apparat wird in derselben Weise wie oben hergerichtet; nachdem der vordere Theil zum Glühen erhitzt ist, nähert man dem Glaskügelchen in der Röhre eine glühende Kohle, so dass die darin enthaltene Flüssigkeit allmälig verdampft und durch Berührung mit dem glühenden Kupferoxyd zu Kohlensäure und Wasser verbrennt.

Fig. 173.



Es giebt einige organische Substanzen, welche durch Kupfer-

oxyd nur schwierig vollständig verbrennen, weil sie nicht innig mit demselben sich vermengen lassen, oder beim Erhitzen viel Kohle abscheiden, die nicht mit einer zur Verbrennung genügenden Menge von Kupferoxyd in unmittelbare Berührung kommt. Solche schwerverbrennliche Stoffe verbrennt man gewöhnlich mit chromsaurem Bleioxyd; dieses enthält viel mehr Sauerstoff als das Kupferoxyd, schmilzt ausserdem und entwickelt in starker Hitze Sauerstoffgas, wodurch alle etwa abgeschiedene Kohle völlig verbrennt. Das chromsaure Bleioxyd verwandelt sich beim Glühen mit Kohle in Chromoxyd und metallisches Blei (580.).

Bestimmung des Sauerstoffs.

764. Den Sauerstoffgehalt der organischen Substanzen bestimmt man immer auf indirectem Wege durch den sogenannten Verlust. Enthält eine organische Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so ermittelt man durch den directen Versuch den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben, berechnet denselben in 100 Gewichtstheilen der organischen Substanz und nimmt das Fehlende für Sauerstoff an. In derselben Weise verfährt man bei der Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Substanzen, welche ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff, Chlor u. s. w. enthalten; man bestimmt den procentischen Gehalt an allen Elementen und ergänzt die Summe derselben auf 100 Gewichtstheile, durch Hinzurechnung der erforderlichen Menge von Sauerstoff.

Wir wollen an einem Beispiel die Berechnung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts zeigen.

Bei der Verbrennung des Rohrzuckers mit Kupferoxyd geben 0,300 Grm. Substanz 0,463 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Da die Kohlensäure 27,27 Proc. Kohlenstoff und das Wasser 11,11 Proc. Wasserstoff enthält, so berechnet sich die procentische Zusammensetzung des Rohrzuckers aus obiger Analyse:

$$\text{Kohlenstoff } \frac{0{,}463}{0{,}300} \times 27{,}27 = 42{,}09$$

$$\text{Wasserstoff } \frac{0{,}174}{0{,}300} \times 11{,}11 = 6{,}44$$

Summe 48,53

Sauerstoff (Verlust) 51,47

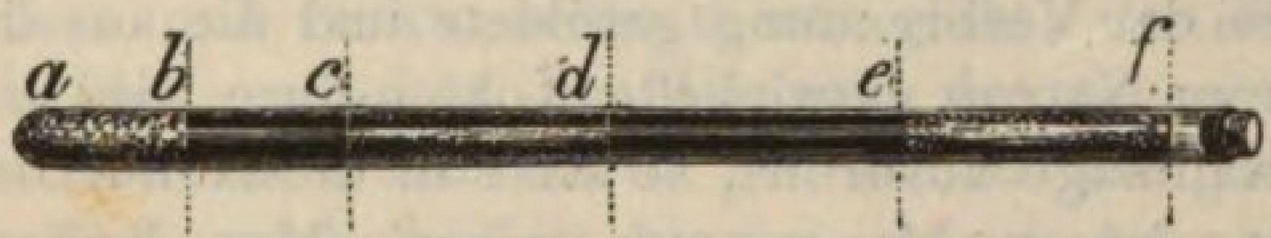
100,00.

Bestimmung des Stickstoffs.

765. Der Stickstoffgehalt der organischen Stoffe lässt sich hauptsächlich nach zwei verschiedenen Methoden bestimmen. Nach dem ersten Verfahren verbrennt man die Substanz mit Kupferoxyd in einer Röhre, aus welcher man durch einen Strom von Kohlensäure alle atmosphärische Luft verdrängt hat, und sammelt die bei der Verbrennung gebildeten Gase, Kohlensäure und Stickstoffgas, in einer Glasglocke auf; letzteres Gas wird für sich erhalten und seine Menge gemessen, indem man die Kohlensäure durch Kali absorbirt. Nach dem zweiten Verfahren erhitzt man die organische Substanz mit einem Gemenge von Natronhydrat und Kalkhydrat, und sammelt das hierdurch freiwerdende Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure auf. Man bestimmt hierauf die Menge des aufgenommenen Ammoniaks und berechnet daraus die Menge des Stickstoffs.

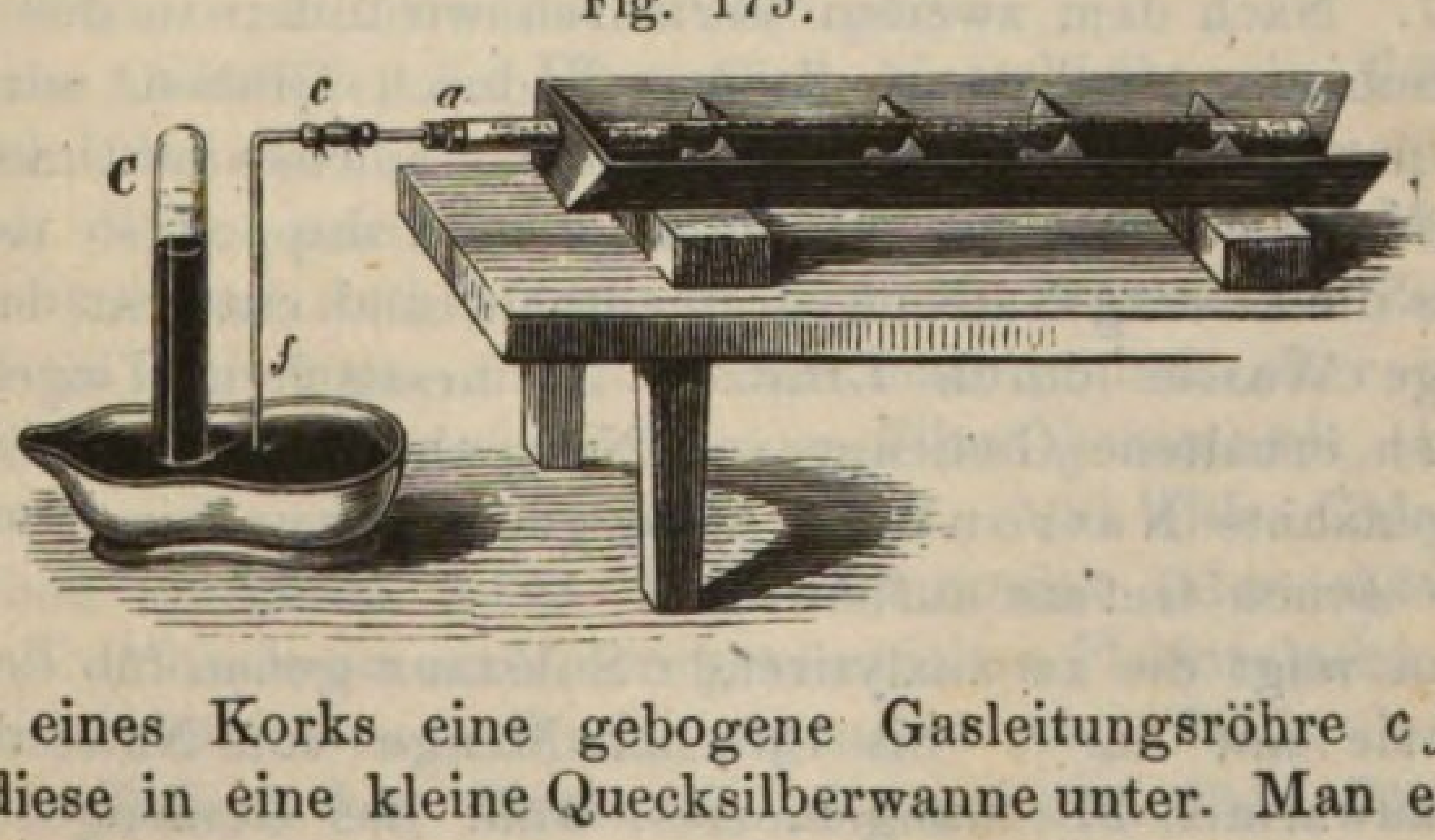
766. Nach dem ersten Verfahren wendet man eine am einen Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre *af* (Fig. 174) von etwa

Fig. 174.



3 Fuss Länge an. An das Ende *a b* derselben bringt man etwa 20 Gramm zweifach-kohlensaures Natron, davor eine Schicht *b c* reines Kupferoxyd, worauf eine Mischung der abgewogenen organischen Substanz mit viel Kupferoxyd *c d* folgt; vor diese bringt man wieder reines Kupferoxyd *e d* und zuletzt eine Schicht von metallischen Kupferdrehspänen. Man legt die vorgerichtete Röhre *a b* in einen Verbrennungsofen (Fig. 175), befestigt an das Ende

Fig. 175.



mittelst eines Korks eine gebogene Gasleitungsröhre *c f*, und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt

zuerst das doppelt-kohlensaure Natron mit einigen glühenden Kohlen und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber streicht. Wenn eine aufgefangene Probe des Gases von Kalilauge vollständig absorbirt wird, bringt man eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasglocke *C*, in welche man 50 bis 60 Cubik-Centimeter Kalilauge aufsteigen lässt, über die Oeffnung der Gasleitungsröhre, erhitzt durch Umgeben mit glühenden Kohlen zuerst den vorderen Theil der Verbrennungsröhre, und nähert, wenn dieser gehörig glüht, die Kohlen der Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd. Gleichzeitig erhitzt man das hinter der Mischung befindliche reine Kupferoxyd zum Glühen. Hat man, allmälig fortschreitend, die ganze Röhre zum Glühen gebracht, so ist alle organische Substanz verbrannt, und man muss nun wieder die hierbei entstandenen Gase, Kohlensäure und Stickstoff, aus der Röhre in die Glocke treiben, weshalb man den noch unzersetzten Theil des zweifach-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgiebt, so dass abermals ein Strom von Kohlensäure sich entwickelt.

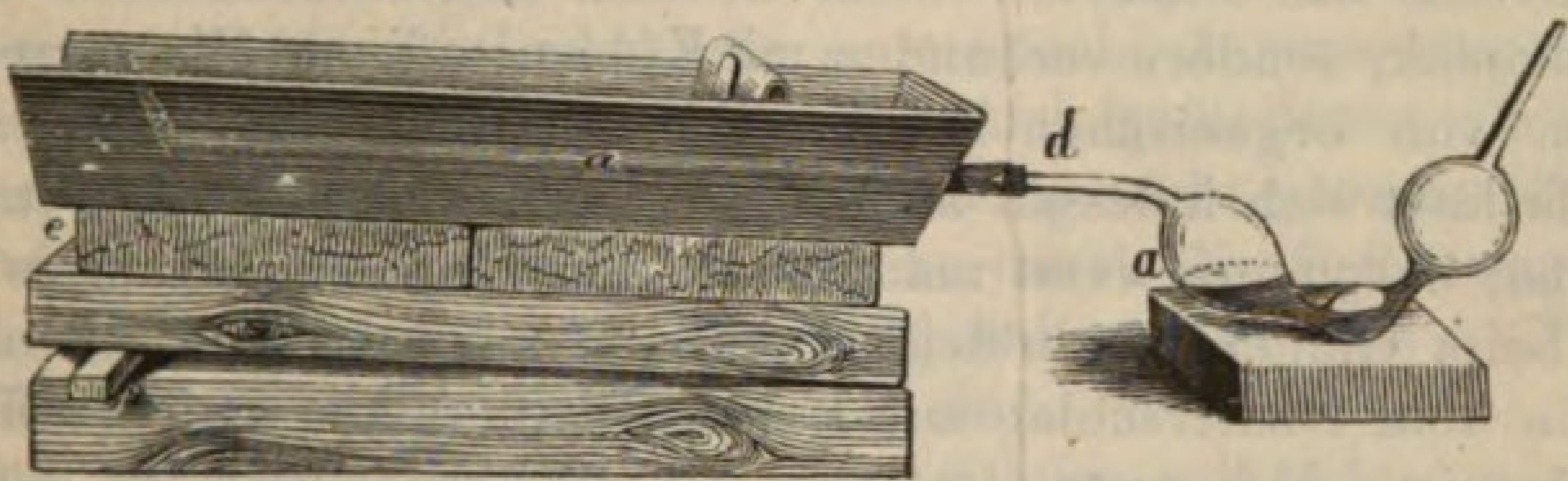
Die bei der Verbrennung gebildete und die aus dem doppeltkohlensauren Natron entwickelte Kohlensäure wird in der Glocke von der Kalilauge absorbirt, so dass in dieser nur das Stickstoffgas bleibt, dessen Menge man misst. Man bringt zu diesem Zwecke die Glocke in ein grosses Gefäss mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber niedersinkt und die Kalilauge sich mit dem Wasser vermischt, und misst die Menge des Stickstoffs. Gleichzeitig muss der Barometerstand und die Temperatur des Wassers bestimmt werden, worauf man alle nöthigen Angaben besitzt, um das Gewicht des aus der organischen Substanz entwickelten Stickstoffs zu berechnen.

767. Nach dem zweiten Verfahren wird der in der organischen Substanz enthaltene Stickstoff durch Glühen mit Alkalihydrat in Ammoniak übergeführt und als solches bestimmt. Man trägt in eine concentrirte Natronlauge etwa doppelt so viel Aetzkalk als die Lösung Natronhydrat enthält, und entfernt das überschüssige Wasser durch Erhitzen im hessischen Tiegel. Das hierdurch erhaltene Gemenge von Natronhydrat und Kalkhydrat, der sogenannte Natronkalk, wird gepulvert und in einem wohl verschlossenen Gefäss aufbewahrt.

Man wägt die zu analysirende Substanz genau ab und vermischt sie mit der 6- bis 10fachen Menge von Natronkalk in einem lauwarmen Mischungsmörser, füllt das Gemenge in eine

Verbrennungsröhre, ähnlich den bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung angewendeten, und bringt vor die Mischung eine Schicht reinen Natronkalk. Ein frisch ausgeglühter lockerer Asbestpfropf, den man vorn anbringt, verhindert, dass von dem leichten Natronkalk Theile durch den Gasstrom fortgeführt werden. An das offene Ende der Röhre befestigt man luftdicht einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefüllten Kugelapparat, worin alles Ammoniak zurückgehalten wird. Die Röhre wird in dem Verbrennungsofen (Fig. 176) erhitzt.

Fig. 176.



Man umgiebt zuerst den vorderen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen, und rückt, wenn dieser glüht, den Schirm allmälig nach hinten, so dass die Mischung der organischen Substanz mit Natronkalk erhitzt wird, bis zuletzt die ganze Röhre rothglüht. Es entwickelt sich hierbei ausser Ammoniak auch freier Wasserstoff, von dem Hydratwasser des Natronhydrats herrührend, dessen Sauerstoff an die organische Substanz getreten ist; ferner in vielen Fällen Kohlenwasserstoff, während alle Kohlensäure von dem Natron zurückgehalten wird. Man nimmt nach beendigter Verbrennung, wobei die anfangs geschwärzte Mischung wieder ganz weiss geworden sein muss, den Kugelapparat ab, giesst die saure Flüssigkeit in eine Porcellanschale und versetzt sie mit Zweifach-Chlorplatin.

Beim Abdampfen im Wasserbad hinterbleibt ein Rückstand von Chlorplatinammonium (Platinsalmiak) und überschüssigem Zweifach-Chlorplatin, welcher mit Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt wird, worin das Zweifach-Chlorplatin sich löst, das Chlorplatinammonium aber ungelöst zurückbleibt, so dass es auf einem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen werden kann. 100 Thle. Chlorplatinammonium enthalten 7,624 Thle. Ammoniak oder 6,28 Thle. Stickstoff. Man kann auch den gesammelten Platinsalmiak glühen und das hinterbleibende Platin wägen. 1 Aeq. Platin entspricht in diesem Falle 1 Aeq. Stickstoff, oder auf 100 Thle. Platin sind

14,20 Thle. Stickstoff in der organischen Substanz vorhanden gewesen.

768. Nicht in allen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen lässt sich nach dem zweiten Verfahren der Gehalt an Stickstoff bestimmen. Diejenigen künstlich dargestellten organischen Stoffe, welche Salpetersäure oder überhaupt ein Oxyd des Stickstoffs enthalten, entwickeln beim Glühen mit Natronkalk nicht sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak, sondern nur ein Theil des Stickstoffs geht in Verbindung mit Wasserstoff über. Einige andere organische Stoffe, z. B. Indigo, entwickeln den Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk nicht als Ammoniak, sondern verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff in Form von organischen Basen. Die Mehrzahl der organischen Stoffe lässt sich indessen auch nach dem zweiten Verfahren analysiren; besonders wenn man, statt den Platinsalmiak zu wägen, das beim Glühen hinterbleibende Platin wägt, weil in allen Fällen in dem Niederschlag auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff vorhanden ist. Das erste Verfahren ist dagegen allgemein auf alle organischen Verbindungen anwendbar.

769. Zur quantitativen Bestimmung der in organischen Verbindungen enthaltenen übrigen Elemente, wie Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom, Jod u. s. w., verfährt man genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese einfachen Stoffe beschrieben wurde (760 ff.), mit dem Unterschiede, dass man eine gewogene Menge der organischen Substanz anwendet, und die Menge der daraus erhaltenen Producte gleichfalls durch die Wage bestimmt.

Ermittelung der chemischen Formel der organischen Verbindungen.

770. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, wie man die procentische Zusammensetzung der organischen Stoffe ermittelt, und es handelt sich nun darum, diese durch eine chemische Formel darzustellen. Dividirt man die in einem gewissen Gewicht, z. B. in 100 Theilen eines organischen Stoffes enthaltene Menge von Kohlenstoff durch das Aequivalent des Kohlenstoffs, die Menge des Wasserstoffs durch das Aequivalent des Wasserstoffs,

die Menge des Sauerstoffs durch das Aequivalent des Sauerstoffs, so drücken, wie leicht einzusehen, die Quotienten das Verhältniss der Anzahl der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente aus, welche in dem organischen Stoff mit einander verbunden sind. Man hätte diese Verhältnisszahlen nur durch die einfachsten Zahlen darzustellen, um die Zusammensetzung des Körpers durch die einfachste chemische Formel ausgedrückt zu haben. Da aber die chemische Analyse, sowie überhaupt jede Messung und Wägung, eine gewisse Abweichung von der Wirklichkeit oder einen sogenannten Fehler enthält, so kann eine solche chemische Formel noch als statthaft angenommen werden, auch wenn die daraus berechnete procentische Zusammensetzung nicht genau mit der durch den Versuch gefundenen übereinstimmt, vorausgesetzt, dass die Abweichung nicht grösser ist, als die Fehler bei guten Analysen, welche durch die Erfahrung auf 0,2 bis 0,3 Proc. für den Kohlenstoffgehalt und 0,1 bis 0,2 Proc. für den Wasserstoffgehalt festgestellt sind.

771. Die chemische Formel eines Stoffes soll indessen mehr als der blosse Ausdruck der procentischen Zusammensetzung desselben sein; sie soll ausserdem darstellen, wie viel Aequivalente der einzelnen Elemente in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind.

Die procentische Zusammensetzung der reinen Essigsäure lässt sich z. B. durch die Formel CHO darstellen; die Erfahrung hat aber gezeigt, dass die chemische Formel der Essigsäure das Vierfache des vorhergehenden procentischen Ausdrucks ist, nämlich: $C_4H_4O_4$, weil die hierdurch dargestellte Menge von Essigsäure sich mit 1 Aeq. Basis vereinigt.

Um daher die wirkliche chemische Formel eines Körpers zu finden, muss man ausser seiner procentischen Zusammensetzung noch das Gewicht des Aequivalents desselben kennen, oder man muss auf irgend eine Weise ermitteln, wie viele Aequivalente Kohlenstoff (oder Wasserstoff oder Sauerstoff) in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind, woraus sich das nach der procentischen Zusammensetzung berechnete Verhältniss der Elemente durch eine chemische Formel darstellen lässt. Die Analyse des Alkohols hat z. B. gezeigt, dass das Verhältniss der darin enthaltenen Elemente durch die Formel C_2H_3O dargestellt werden kann; durch andere Versuche hat sich aber ergeben, dass der Alkohol 4 Aeq. Kohlenstoff enthält, wonach obige Formel verdoppelt werden muss, so dass die wahre chemische Formel des Alkohols durch $C_4H_6O_2$ ausgedrückt wird.

772. Die organischen Stoffe besitzen theils den Charakter von Säuren, theils von Basen, theils sind sie indifferenter Natur. Man hat daher, je nach der Natur des zu untersuchenden Stoffes, verschiedene Wege zur Bestimmung des Aequivalents desselben einzuschlagen.

Um das Aequivalent einer Säure zu bestimmen, sucht man ein neutrales Salz derselben darzustellen, und ermittelt die mit 1 Aeq. der Basis verbundene Menge des organischen Stoffes, welche das Aequivalent der Säure ausdrückt. Hierzu eignen sich besonders die Silberoxydsalze, weil sie in der Regel wasserfrei sind und keinen Ueberschuss von Basis enthalten. Man verbrennt in einem Porcellantiegel eine getrocknete und genau abgewogene Menge des Silbersalzes, und bestimmt die Menge des hierbei hinterbleibenden reinen Silbers. Berechnet man hierauf die mit 1 Aeq. Silberoxyd (116 Gew.-Thle.) verbundene Menge der organischen Substanz, so drückt dieselbe 1 Aeq. der Säure aus; in dem Säurehydrat ist statt 1 Aeq. Silberoxyd 1 Aeq. Wasser enthalten. Hat man ferner durch die Elementaranalyse die procentische Zusammensetzung des Säurehydrats ermittelt, so berechnet man hierauf, wie viel von den einzelnen Elementen in dem durch das Aequivalent des Säurehydrats ausgedrückten Gewicht enthalten sind, und erfährt durch Division mit dem Aequivalentgewicht der einzelnen Elemente die Anzahl der in dem Aequivalent der Verbindung enthaltenen Elementaräquivalente.

Wir wollen dies an einem Beispiel zeigen:

Durch die Verbrennung des Essigsäurehydrats mit Kupferoxyd hat man folgende Zusammensetzung dieser Säure gefunden*):

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,67
Sauerstoff	53,33
	100,00.

Dividirt man durch die dazu gehörigen Aequivalentgewichte der Elemente, so drücken die Quotienten das Verhältniss der in der Verbindung enthaltenen Anzahl der Elementaräquivalente aus:

Für den Kohlenstoff . . $\frac{40,00}{6} = 6,67.$

Für den Wasserstoff . . $\frac{6,67}{1} = 6,67.$

*) Wir nehmen hierbei an, um das Verständniss nicht unnöthig zu erschweren, dass die directe Analyse absolut genaue Resultate geliefert habe.

Für den Sauerstoff . . $\frac{53,33}{8} = 6,67.$

Diese Zahlen zeigen, dass die in dem Essigsäurehydrat enthaltene Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalenten in dem Verhältniss von 1 : 1 : 1 steht, oder dass die procentische Zusammensetzung der Essigsäure durch die Formel CHO dargestellt werden kann.

Stellt man das essigsaure Silberoxyd dar und verbrennt eine abgewogene Menge desselben in einem Porcellantiegel, so findet man, dass dasselbe in 100 Thln. 64,67 Thle. Silber und mithin 69,46 Thle. Silberoxyd enthält. Die Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds ist daher:

Silberoxyd	69,46
Wasserfreie Essigsäure . . .	30,54
	100,00.

Berechnet man hieraus, wie viel wasserfreie Essigsäure mit 1 Aeq. oder 116 Gewichtstheilen Silberoxyd verbunden ist, so findet man:

$$69,46 : 116 = 30,54 : x = 51,0 \text{ Essigsäure.}$$

Das Aequivalent der wasserfreien Essigsäure wiegt also 51,0, und wenn man hierzu das Gewicht von 1 Aeq. Wasser (9 Gewichtstheile) addirt, so findet man das Aequivalent des Essigsäurehydrats: $51,0 + 9 = 60,0$.

Berechnet man die Zusammensetzung des Essigsäurehydrats auf 60 Gewichtstheile, so findet man:

Kohlenstoff . .	$24 = 4 \times 6 = 4C$,
Wasserstoff . .	$4 = 4 \times 1 = 4H$,
Sauerstoff . .	$32 = 4 \times 8 = 4O$.
	60.

Die chemische Formel des Essigsäurehydrats ist hiernach $C_4H_4O_4$.

773. Um das Aequivalent einer Basis zu bestimmen, verbindet man dieselbe mit einer starken Säure und analysirt das Salz, indem man sowohl die Menge der Säure, als auch die Menge der in dem organischen Stoff enthaltenen Elementarbestandtheile ermittelt. Es ist hierauf leicht, die mit 1 Aeq. der Säure verbundenen Mengen der einzelnen Bestandtheile zu berechnen, und durch Division mit den dazu gehörigen Aequivalentgewichten die Anzahl der Elementaräquivalente zu ermitteln.

Die Zusammensetzung der Salze der organischen Basen entspricht derjenigen der Ammoniaksalze. Die Salze der Sauerstoff-

säuren enthalten stets auf 1 Aeq. der Säure noch 1 Aeq. Wasser, und in den Salzen der Wasserstoffsäuren ist 1 Aeq. der Wasserstoffsäuren geradezu mit 1 Aeq. der Basis vereinigt, ohne dass eine Abscheidung von Wasser stattgefunden hat.

Wir wollen, um ein Beispiel anzuführen, die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Kreatinins berechnen. Durch die Analyse wurde folgende procentische Zusammensetzung dieses Salzes gefunden:

Kohlenstoff	32,11
Wasserstoff	5,35
Stickstoff	28,09
Sauerstoff	10,71
Chlor	23,74
	100,00.

Berechnet man diese Zusammensetzung auf 1 Aeq. oder 35,5 Gewichtstheile Chlor, so findet man:

Kohlenstoff . . .	48	$= 8 \times 6$	$= 8\,C$,
Wasserstoff . . .	8	$= 8 \times 1$	$= 8\,H$,
Stickstoff	42	$= 3 \times 14$	$= 3\,N$,
Sauerstoff	16	$= 2 \times 8$	$= 2\,O$,
Chlor	$35{,}5$	$= 1 \times 35{,}5$	$= 1\,Cl$.

Die chemische Formel des chlorwasserstoffsauren Kreatinins ist also $C_8H_8N_3O_2Cl$, oder wenn man hiervon 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure, HCl, abzieht, so findet man die Formel des Kreatinins: $C_8H_7N_3O_2$, womit die directe Analyse des freien Kreatinins übereinstimmt; denn diese ergab folgende procentische Zusammensetzung:

	Aeq.	Berechnet.		Gefunden.
Kohlenstoff	8	48	42,48	42,48
Wasserstoff	7	7	6,19	6,19
Stickstoff	3	42	37,17	37,17
Sauerstoff	2	16	14,16	14,16
1 Aeq. Kreatinin		113	100,00	100,00.

Statt das chlorwasserstoffsaure Salz zu analysiren, kann man eben so gut das schwefelsaure oder salpetersaure Salz der Analyse unterwerfen, und die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Säure berechnen.

In vielen Fällen wendet man zur Bestimmung des Aequivalents der organischen Basen die Doppelsalze an, welche dieselben mit Zweifach-Chlorplatin bilden, und deren Zusammensetzung der des Chlorplatinammoniums, $NH_3 . HCl + PtCl_2$, entspricht, wenn man darin 1 Aeq. Ammoniak durch 1 Aeq. der organischen

Basis ersetzt. Bestimmt man in demselben die Menge des Platins und berechnet hierauf die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Platin (98,6 Gewichtstheile), so hat man nur die Gewichte von 2 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure abzuziehen, um das Aequivalentgewicht der organischen Basis zu erhalten.

774. Da die indifferenten Stoffe keine Verbindungen eingehen, so muss man zur Bestimmung ihres Aequivalents einen anderen Weg einschlagen. Im Allgemeinen sucht man dieselben in mehrere andere Verbindungen von bekanntem Aequivalent zu zerlegen, oder man verwandelt sie durch Einwirkung verschiedener Reagentien in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Die Analyse des Essigäthers hat ergeben, dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel C_2H_2O ausgedrückt ist; bei der Behandlung desselben mit Kalilauge spaltet sich aber derselbe in gleiche Aequivalente Aethyloxydhydrat, $HO \cdot C_4H_5O$, und Essigsäurehydrat, $HO \cdot C_4H_3O_3$, und man ersieht hieraus, dass der Essigäther 8 Aeq. Kohlenstoff enthält; vervierfacht man daher obigen Ausdruck der Zusammensetzung des Essigäthers, so erhält man für das Aequivalent desselben die Formel: $4(C_2H_2O) = C_8H_8O_4 = C_4H_5O \cdot C_4H_3O_3$.

Die Analyse des Bittermandelöls ergab die durch die Formel C_7H_3O darstellbare Zusammensetzung; beim Stehen an der Luft nimmt das Bittermandelöl Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoësäure, deren Formel durch die Analyse ihrer Salze zu $C_{14}H_6O_4$ bestimmt wurde. Man sieht hieraus, dass obige Formel des Bittermandelöls verdoppelt werden muss:

$$2(C_7H_3O) = C_{14}H_6O_2;\ C_{14}H_6O_2 + 2O = C_{14}H_6O_4.$$

775. Wir haben (738.) gesehen, dass die Volume der in Verbindung tretenden einfachen Gase unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss stehen, und dass ferner das Volum der entstehenden Verbindung, im gasförmigen Zustand, zu der Summe der in Verbindung getretenen Gase in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss steht. Dieses Gesetz findet nicht nur auf die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoffe Anwendung, sondern auch wahrscheinlich auf alle ohne Zersetzung flüchtigen Stoffe, wenn man sie bei so hohen Temperaturen untersucht, dass ihr Dampf, wenigstens annähernd, das Ausdehnungsverhältniss der permanenten Gase zeigt. Auch auf die organischen Verbindungen findet dieses Gesetz Anwendung. Das Aequivalent der meisten flüchtigen organischen Verbindungen

wird im Dampfzustand durch 4 Volume dargestellt; eine kleinere Anzahl enthält in einem Aequivalent 2 Volume Dampf.

Es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Dichtigkeit des Dampfes organischer Verbindungen kennen zu lernen, da man hierin ein Mittel besitzt, die Richtigkeit einer chemischer Formel zu controliren.

Um die durch den Versuch gefundene Dampfdichte mit der aus der Formel berechneten Dampfdichte zu vergleichen, verfährt man in folgender Weise:

Die hypothetische Dampfdichte des Kohlenstoffs wird zu 0,8292 angenommen, wenn das Aequivalentvolum desselben im gasförmigen Zustand gleich 1 gesetzt wird. Zieht man nämlich von der Dichtigkeit des Kohlenoxydgases 0,9674
die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffgases 0,5528
ab, so bleibt die halbe Dichtigkeit des Kohlenstoffgases 0,4146, wobei vorausgesetzt wird, dass das Kohlenoxydgas aus gleichen Volumen Kohlenstoff und Sauerstoff besteht.

Die Dichtigkeit des Sauerstoffgases ist 1,1056 und sein Aequivalent wird gleichfalls durch 1 Volum dargestellt. Die Dichtigkeit des Wasserstoffgases ist 0,0692, sein Aequivalent enthält 2 Volume. Wir wollen hiernach die theoretische Dampfdichte des Alkohols, $C_4H_6O_2$, berechnen:

4 Aeq.	Kohlenstoff	= 4 Vol.	Dampf	= 4 × 0,8292	= 3,3168
6 »	Wasserstoff	= 12 »	»	= 12 × 0,0692	= 0,8304
2 »	Sauerstoff	= 2 »	»	= 2 × 1,1056	= 2,2112
1 Aeq.	Alkohol	= 4 Vol.		. .	6,3584

1 Vol. Alkoholdampf $\frac{6,3584}{4} = 1,5896.$

Die durch den Versuch gefundene Dampfdichte ist 1,602 und weicht daher nur wenig von obiger Zahl ab. Diese Differenz rührt daher, dass alle derartigen Versuche einen gewissen Fehler mit sich bringen. In anderen Fällen muss man die Gewichtssumme der gasförmigen Aequivalentvolume aber nicht durch 4, sondern nur durch 2 dividiren, um eine der gefundenen Dampfdichte nahe kommende Zahl zu erhalten. In diesem Falle wird das Aequivalent der Verbindung durch 2 Volume Dampf dargestellt. Andere Chemiker verdoppeln alsdann die chemische Formel und drücken die Aequivalente aller flüchtigen organischen Stoffe durch 4 Volume aus.

Allgemeine chemische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

776. Die organischen Verbindungen enthalten zusammengesetzte kohlenstoffhaltige Radicale, welche selbst weiterer Veränderungen fähig sind, während in den unorganischen Stoffen meistens einfache und daher unveränderliche Radicale enthalten sind; erstere erleiden daher durch die Einwirkung verschiedener Kräfte leichter Veränderungen als letztere. Je zusammengesetzter eine organische Verbindung ist, je grösser die Anzahl der in ihr enthaltenen Elementar-Aequivalente ist, um so leichter zersetzt sie sich in der Regel in Folge derselben Einwirkung. Alle organischen Stoffe werden vollständig in unorganische Stoffe (Kohlensäure, Wasser, Stickstoff u. s. w.) übergeführt, wenn sie bei Glühhitze mit Sauerstoff in Berührung kommen. Wir wollen in dem Folgenden die Einwirkung verschiedener Stoffe auf die organischen Verbindungen beschreiben, insofern sich darüber etwas Allgemeines bestimmen lässt.

Einwirkung des Sauerstoffgases.

777. Einige organische Stoffe besitzen hinreichende Verwandtschaft zu Sauerstoff, um denselben schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft aufzunehmen. Sie verwandeln sich hierdurch meistens in Säuren. Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht hierbei in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, über; der Aldehyd, $C_4H_4O_2$, verwandelt sich in Essigsäure, $C_4H_4O_4$. In anderen Fällen wird hierbei kein Sauerstoff aufgenommen, sondern der Sauerstoff entzieht der organischen Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs und bildet damit Wasser. Das Indigweiss, $C_{16}H_6NO_2$, geht an der Luft unter Verlust von 1 Aeq. Wasserstoff in Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, über.

Diese Oxydation der organischen Verbindungen tritt in vielen Fällen erst bei Gegenwart von Platinschwarz oder Platinschwamm ein, oder sie wird dadurch wenigstens sehr begünstigt. Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, welcher für sich bei der gewöhnlichen Temperatur durch Sauerstoff keine Veränderung erleidet, geht in Berührung mit Sauerstoff und Platinschwarz, unter Verlust von Wasserstoff in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, über, und dieser verwandelt sich hierauf weiter durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure, $C_4H_4O_4$.

Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod.

778. Wenn ein organischer Stoff bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorgas in Berührung gebracht wird, so findet in den meisten Fällen eine Einwirkung statt:

1. Das Chlor tritt zuweilen geradezu in die Verbindung ein, ohne dass etwas abgeschieden wird. Das ölbildende Gas, C_4H_4, geht in Berührung mit Chlor in ein Oel von der Formel $C_4H_4Cl_2$ über (226.).
2. Die Mehrzahl der organischen Verbindungen zeigt indessen gegen Chlor ein anderes Verhalten. Das Chlor entzieht der Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, bildet damit Chlorwasserstoffsäure, und eine gewisse Menge von Chlor tritt in die organische Verbindung ein. Gewöhnlich ist hierbei die Anzahl der eintretenden Chloräquivalente gleich der Anzahl der ausgetretenen Wasserstoffäquivalente. Die Chemiker nehmen an, dass das Chlor hierbei dieselbe Stelle in der Verbindung einnehme, welche früher der Wasserstoff inne hatte, und sie sagen, dass der Wasserstoff durch Chlor vertreten, substituirt sei. Diese Substitution des Wasserstoffs durch Chlor ist eine der am häufigsten bewirkten Verwandlungen organischer Körper; wir werden sogleich noch andere Stoffe kennen lernen, welche in ähnlicher Weise den Wasserstoff vertreten können. Die Substitutionsproducte stehen zu dem ursprünglichen Körper, aus dem sie entstanden sind, in der nächsten Beziehung; sie sind einander isomorph und zeigen in vieler Hinsicht ein ähnliches Verhalten. Ist der ursprüngliche Körper von saurer Natur, so ist die substituirte Verbindung gleichfalls eine Säure, und zwar eine stärkere als die normale; aus einem Körper von basischen Eigenschaften entstehen bei der Substitution durch Chlor meistens gleichfalls basische Körper; die basischen Eigenschaften werden aber um so schwächer, je mehr Wasserstoff ausgetreten und durch Chlor ersetzt ist, so dass bei einem gewissen Verhält-

niss ein Körper entsteht, der nicht mehr die Fähigkeit besitzt, sich mit Säuren zu vereinigen. Indifferente Verbindungen liefern bei der Behandlung mit Chlor wieder indifferente Substitutionsproducte.

Die Phenylsäure, $C_{12}H_6O_2$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Chlor zuerst in Bichlorphenylsäure, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$, wobei 2 Aeq. Wasserstoff austreten und durch 2 Aeq. Chlor ersetzt werden. Bei weiterer Einwirkung von Chlor geht diese in Trichlorphenylsäure, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2$ über, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind. Folgende Gleichung stellt die Entstehung dieses letzten Substitutionsproducts aus der Phenylsäure dar:

$$C_{12}H_6O_2 + 6\,Cl = C_{12}(H_3Cl_3)O_2 + 3\,HCl.$$

Die Bichlorphenylsäure und die Trichlorphenylsäure sind beide stärkere Säuren als die Phenylsäure.

Bei dem Zusammenkommen von Anilin, $C_{12}H_7N$, mit Chlor wird ein Theil des ersteren in Trichloranilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}N$, verwandelt, welches die Eigenschaften einer Basis nicht mehr besitzt. Die Gleichung:

$$C_{12}H_7N + 6\,Cl = C_{12}(H_4Cl_3)N + 3\,HCl$$

stellt diese Verwandlung dar.

Das Chloranilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$, und das Bichloranilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}N$, sind dagegegen schwache Basen.

3. Es kommt nicht selten vor, dass eine organische Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas zuerst eine gewisse Menge davon aufnimmt, ohne dass Wasserstoff austritt, und dass in dem hierdurch entstehenden neuen Körper hierauf eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattfindet. Es treten demnach hierbei die beiden ersten Umwandlungen gleichzeitig ein.

Das aus dem ölbildenden Gas durch Einwirkung von Chlor erhaltene Oel, $C_4H_4Cl_2$, geht bei fortgesetzter Behandlung mit Chlorgas allmälig in $C_4\left.\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}Cl_2$, $C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl_2$ und zuletzt in C_4Cl_6 über, worin sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

4. Bei Gegenwart von Wasser wirkt das Chlor, wie wir schon (69.) gesehen haben, häufig oxydirend. Es wird hierbei das Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich mit Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, während der Sauerstoff sich auf die organische Verbindung wirft. Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht bei der Behandlung mit wässerigem Chlor in Benzoësäure,

$C_{14}H_6O_4$, über, eine Zersetzung, welche durch die Gleichung:

$$C_{14}H_6O_2 + 2Cl + 2HO = C_{14}H_6O_4 + 2HCl$$

dargestellt wird.

779. Brom und Jod äussern auf organische Verbindungen eine der des Chlors ähnliche Wirkung, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Brom schon weit schwächer einwirkt, und das Jod noch weit weniger kräftig als dieses die organischen Verbindungen angreift.

Die übrigen Metalloïde äussern in den meisten Fällen keine Einwirkung auf organische Verbindungen, ausser in einer sehr hohen Temperatur, oder unter Umständen, in welchen die organischen Substanzen auch für sich schon eine Zersetzung erleiden.

Einwirkung der Salpetersäure.

780. Die Salpetersäure wirkt, ähnlich wie auf die unorganischen Stoffe, auch auf viele organische Körper oxydirend, und verwandelt sich hierbei unter Abgabe von Sauerstoff in salpeterige Säure oder Stickstoffoxyd. In Folge der Aufnahme von Sauerstoff aus der Salpetersäure wird entweder dem organischen Stoffe Wasserstoff entzogen, oder es tritt der Sauerstoff in die Verbindung ein, oder es findet endlich beides gleichzeitig statt, so dass Wasserstoff der organischen Verbindung entzogen wird, und ausserdem eine gewisse Menge von Sauerstoff in die Verbindung eintritt, genau so, wie wir bei der Einwirkung des freien Sauerstoffs auf organische Verbindungen (777.) gesehen haben. Der Unterschied zwischen der Wirkung des freien Sauerstoffs, und des aus der Salpetersäure frei werdenden, besteht hauptsächlich darin, dass letzterer kräftiger einwirkt, so dass eine tiefer eingreifende Oxydation stattfindet. In vielen Fällen wirft sich der Sauerstoff auch auf einen Theil des Kohlenstoffs und verwandelt ihn in gasförmig entweichende Kohlensäure. Die Zimmtsäure, $C_{18}H_8O_4$, wird durch Kochen mit Salpetersäure in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, verwandelt, eine Zersetzung, welche nach der Gleichung:

$$C_{18}H_8O_4 + 10O = C_{14}H_6O_4 + 4CO_2 + 2HO$$

stattfindet.

In anderen Fällen beobachtet man bei der Behandlung organischer Substanzen mit Salpetersäure keine Entwickelung rother Dämpfe, so dass scheinbar keine Einwirkung stattfindet; aber der organische Körper erleidet hierbei doch eine Veränderung und nimmt die Elemente der Salpetersäure, unter Abscheidung von Wasser, auf. Auf jedes Aequivalent wasserfreie Salpetersäure, NO_5, welches hierbei in die Verbindung eintritt, wird

1 Aeq. Wasser abgeschieden, so dass das Resultat der Umwandlung sich arithmetisch durch $NO_5 - HO = NO_4 - H$ darstellen lässt; die organische Verbindung verliert je 1 Aeq. Wasserstoff und nimmt 1 Aeq. Stickstoff und 4 Aeq. Sauerstoff auf. Viele Chemiker nehmen hierbei an, dass obige Gleichung nicht bloss der mathematische Ausdruck des Vorgangs sei, sondern dass in der That, NO_4, 1 Aeq. Untersalpetersäure, die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in der organischen Verbindung einnehme, oder dass Untersalpetersäure den Wasserstoff substituiren könne.

Die in dieser Weise erhaltenen Verbindungen führen den Namen Nitroverbindungen; die Anzahl der eingetretenen Salpetersäureatome wird durch die griechischen Zahlwörter bezeichnet. Die Nitroverbindungen besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus welcher sie entstanden sind; die organischen Säuren liefern Nitroverbindungen von sauren Eigenschaften, die organischen Basen solche von basischen Eigenschaften, und die Nitroverbindungen indifferenter Stoffe sind selbst wieder indifferenter Natur. Die Nitroverbindungen sind häufig gelb gefärbt und verpuffen beim Erhitzen, besonders bei Gegenwart von etwas Kali, wie eine Mischung von Salpeter mit einer organischen Substanz.

Aehnlich wie die Salpetersäure wirkt eine Mischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure, mit dem Unterschiede jedoch, dass eine Oxydation weniger leicht stattfindet, um so leichter aber Nitroverbindungen gebildet werden. Die Anzahl der hierbei in Verbindung tretenden Salpetersäureäquivalente ist gewöhnlich grösser, als bei Anwendung von reiner Salpetersäure.

Wir wollen die Einwirkung der Salpetersäure an einigen Beispielen zeigen:

Das Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, geht bei der Behandlung mit Salpetersäure unter Aufnahme von Sauerstoff in Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, über.

Die Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Salpetersäure in Nitrobenzoësäure, $C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$ nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + NO_5 = C_{14}(H_5NO_4)O_4 + HO.$$

Durch die Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Benzoësäure erhält man dagegen Dinitrobenzoësäure, $C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_4$.

Einwirkung der Chromsäure.

781. Die trockne Chromsäure wirkt auf viele organische Stoffe so lebhaft oxydirend ein, dass diese sich entzünden und verbrennen. In wässeriger Lösung wirkt die Chromsäure zwar weniger kräftig, aber doch noch stark oxydirend, wobei entweder bloss Sauerstoff aufgenommen wird, oder auch Wasserstoff unter Bildung von Wasser aus der organischen Verbindung austritt; in anderen Fällen wird auch ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure oxydirt.

Einwirkung der Schwefelsäure.

782. Die Schwefelsäure hat, je nachdem sie frei von Wasser oder mit mehr oder weniger Wasser verbunden ist, eine verschiedene Wirkung auf die organischen Substanzen. Im Allgemeinen macht sie ihre grosse Verwandtschaft zu Wasser geltend, und entzieht den organischen Substanzen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Häufig verbindet sich die organische Substanz selbst mit der Schwefelsäure, in anderen Fällen aber wird aus den Elementen des organischen Körpers und der Schwefelsäure Wasser gebildet, und der Rest vereinigt sich zu einem neuen Körper, in welchem entweder schwefelige Säure oder Schwefelsäure in gepaarter Verbindungsweise enthalten ist.

Wir wollen dieses Verhalten an einigen Beispielen näher kennen lernen:

Alkohol geht bei dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure damit eine Verbindung ein, und bildet eine gepaarte Säure: die Aetherschwefelsäure, $HO . C_4H_5O . 2SO_3$, deren Bildung durch die Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + 2(HO . SO_3) = HO . C_4H_5O . 2SO_3 + 2HO$$

dargestellt wird.

Bei stärkerem Erhitzen wird diese Verbindung wieder zerstört, und es verdampft Aether, C_4H_5O, dessen Bildung sich durch Austreten von 1 Aeq. Wasser aus 1 Aeq. Alkohol leicht erklärt. Bei Anwendung von mehr Schwefelsäure und stärkerem Erhitzen bildet sich ölbildendes Gas, C_4H_4, indem eine noch grössere Menge von Wasser abgeschieden wird und mit Schwefelsäure sich vereinigt.

In anderen Fällen wird der organischen Substanz durch die Schwefelsäure, welche aber alsdann wasserfrei sein muss, nur Was-

serstoff entzogen, der mit einem Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure sich zu Wasser vereinigt; die hierdurch gebildete schwefelige Säure tritt mit dem Rest der organischen Substanz in Verbindung. Das Benzol, $C_{12}H_6$, geht bei der Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure in Sulfobenzid, $C_{12}H_5SO_2$, über nach der Gleichung:

$$C_{12}H_6 + 2SO_3 = C_{12}H_5SO_2 + HO.SO_3.$$

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erleiden viele organische Substanzen eine noch weiter gehende Zersetzung, welche gewöhnlich von einer Schwärzung derselben begleitet ist. Als flüchtige Producte treten hierbei Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, sowie ein eigenthümliches Oel, Furfurol genannt, auf, während der schwarze Rückstand sich zum Theil in Wasser löst, theils als unlösliche kohlschwarze Masse, welche aber ausser Kohlenstoff auch Wasserstoff und Sauerstoff, sowie eine gewisse Menge von Schwefel enthält, hinterbleibt.

Die verdünnte Schwefelsäure bewirkt in vielen Fällen die Zersetzung gepaarter Verbindungen, sogenannte Spaltungen, ohne dass die Schwefelsäure hierbei eine Verbindung eingeht. Die Hippursäure, $C_{18}H_9NO_6$, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_9NO_6 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_5NO_4.$$

In ähnlicher Weise veranlasst die Berührung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme bald eine Aufnahme der Elemente des Wassers, bald eine Abscheidung derselben, selbst wenn die Säure so verdünnt ist, dass ihre Verwandtschaft zu weiterem Wasser gleich Null gesetzt werden kann.

Das Stärkmehl, $C_{12}H_{10}O_{10}$, nimmt beim Kochen mit einer äusserst verdünnten Schwefelsäure 2 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Traubenzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die Cholalsäure, $C_{48}H_{40}O_{10}$, geht dagegen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Dyslysin, $C_{48}H_{36}O_6$, über, wobei 4 Aeq. Wasser abgeschieden werden.

Dieselbe Wirkung wie die verdünnte Schwefelsäure zeigt auch die wässerige Chlorwasserstoffsäure. Die verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt gewisse Classen von stickstoffhaltigen Verbindungen, namentlich die Amide, in der Weise, dass unter Aufnahme der Elemente des Wassers Ammoniak gebildet wird, welches mit der Säure sich vereinigt, und ein stickstofffreier organischer Körper entsteht. Diese Spaltung der Amide in Ammoniak und stickstofffreie Körper zeigt folgendes

Beispiel. Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, verwandelt sich beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in Salmiak und Benzoësäure: $C_{14}H_6O_4$.

$$C_{14}H_7NO_2 + 2HO + HCl = C_{14}H_6O_4 + NH_3 . HCl.$$

Einwirkung der Phosphorsäure.

783. Die wasserfreie Phosphorsäure wirkt ähnlich wie die Schwefelsäure, insofern sie den organischen Stoffen die Elemente des Wassers entzieht, wodurch entweder sauerstofffreie organische Stoffe, oder wenigstens sauerstoffärmere entstehen. Die Phosphorsäure vereinigt sich hierbei häufig mit den organischen Stoffen zu gepaarten Verbindungen in ähnlicher Weise, wie wir dies bei der Schwefelsäure gesehen haben. Der Hauptunterschied in dem Verhalten der beiden Säuren besteht darin, dass die Phosphorsäure weniger kräftig zersetzend auf die organischen Stoffe einwirkt, so dass eine Schwärzung, Entwickelung von Kohlensäure u. s. w. nicht leicht stattfindet. Aus den Amiden scheidet wasserfreie Phosphorsäure kein Ammoniak ab, sondern sie entzieht ihnen Wasser und verwandelt sie in Nitrile. Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, geht beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Benzonitril, $C_{14}H_5N$, über, indem die Elemente von 2 Aeq. Wasser an die Phosphorsäure treten. Diese Zersetzung ist durch die Gleichung:

$$C_{14}H_7NO_2 + PO_5 = C_{14}H_5N + 2HO . PO_5.$$

dargestellt.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors und Phosphoroxychlorids.

784. Vermischt man das Hydrat einer organischen Säure mit Fünffach-Chlorphosphor, so findet eine lebhafte Einwirkung statt. Es entweicht hierbei Chlorwasserstoffsäure, und neben Phosphoroxychlorid entsteht meistens eine organische Chlorverbindung. Aus Phosphorchlorid und Benzoësäurehydrat ($C_{14}H_6O_4$) erhält man z. B. Chlorbenzoyl, $C_{14}H_5O_2Cl$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = HCl + C_{14}H_5O_2Cl + PCl_3O_2.$$

Durch Destillation lässt sich das Phosphoroxychlorid gewöhnlich von der organischen Chlorverbindung trennen, insofern die Siedepunkte derselben hinreichend verschieden sind. In dem angegebenen Beispiel geht zuerst das Phosphoroxychlorid über, welches bei 110° siedet, und später destillirt das Chlorbenzoyl bei 196°.

Die zweibasischen organischen Säuren verhalten sich in eini-

ger Beziehung verschieden von den einbasischen Säuren. Bringt man sie mit Fünffach-Chlorphosphor zusammen und erhitzt, so erhält man neben Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorid die wasserfreie organische Säure. Das Bernsteinsäurehydrat, $2HO . C_8H_4O_6$, giebt mit Phosphorchlorid z. B. wasserfreie Bernsteinsäure:

$$2HO . C_8H_4O_6 + PCl_5 = 2HCl + PCl_3O_2 + C_8H_4O_6.$$

Kommt indessen die wasserfreie Säure mit einer neuen Menge von Phosphorchlorid zusammen, so entsteht wieder Phosphoroxychlorid und eine organische Chlorverbindung; die zuerst entstandene wasserfreie Bernsteinsäure giebt z. B. Chlorsuccinyl, $C_8H_4O_4Cl_2$, nach der Gleichung:

$$C_8H_4O_6 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_8H_4O_4Cl_2.$$

Das Phosphoroxychlorid wirkt auf neutrale Salze organischer Säuren heftig ein, und verwandelt sie je nach dem Verhältniss, in welchem beide Stoffe gemischt werden, entweder in Chlorverbindungen oder wasserfreie Säuren. Beim Zusammenkommen von Phosphoroxychlorid mit 6 Aeq. benzoësaurem Kali erhält man wasserfreie Benzoësäure, neben Chlorkalium und phosphorsaurem Kali, nach der Gleichung:

$$PCl_3O_2 + 6(KO . C_{14}H_5O_3) = 6(C_{14}H_5O_3) + 3KCl + 3KO . PO_5.$$

Sind nur 3 Aeq. benzoësaures Kali vorhanden, so erhält man statt wasserfreier Benzoësäure Chlorbenzoyl, nach der Gleichung:

$$PCl_3O_2 + 3(KO . C_{14}H_5O_3) = 3(C_{14}H_5O_2Cl) + 3KO . PO_5.$$

Einwirkung der Alkalien.

785. Die fixen Alkalien bewirken in Folge ihrer grossen Neigung, sich mit Säuren zu vereinigen, häufig die Bildung von Säuren aus organischen Substanzen, welche für sich keine sauren Eigenschaften besitzen. In den wässerigen oder alkoholischen Auflösungen geschieht dies meistens unter Aufnahme der Elemente des Wassers.

Das Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, wird durch Kochen mit Kalilauge in isatinsaures Kali verwandelt:

$$C_{16}H_5NO_4 + HO + KO = KO . C_{16}H_6NO_5.$$

Enthält das Kali kein Wasser, ausser 1 Aeq. Hydratwasser, so findet beim Erhitzen mit organischen Substanzen meistens eine Entwickelung von Wasserstoff statt; der Sauerstoff des Wassers wirft sich auf die organische Substanz, und diese verwandelt sich hierdurch in eine Säure, welche sich mit Kali vereinigt.

Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat in benzoësaures Kali über:

$$C_{14}H_6O_2 + HO\ .\ KO = KO\ .\ C_{14}H_5O_3 + 2\,H.$$

Häufig treten bei der Einwirkung der Alkalien in ähnlicher Weise Spaltungen ein, wie bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (782.). Die Amide werden unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ammoniak und eine Säure zerlegt, welche letztere mit dem Alkali in Verbindung tritt. Das Benzamid (786.) geht z. B. in Ammoniak und benzoësaures Kali über, wenn es mit Kalilauge erwärmt wird.

Einwirkung des Ammoniaks.

786. Das Ammoniak vereinigt sich mit den organischen Säuren in der nämlichen Weise, wie wir bei den Verbindungen der unorganischen Säuren mit Ammoniak (412.) beschrieben haben. In diesen Verbindungen ist die wasserfreie Säure mit 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak vereinigt, so dass zu dem Säurehydrat nur 1 Aeq. Ammoniak getreten ist.

Das Essigsäurehydrat, $HO\ .\ C_4H_3O_3$, geht beim Zusammenkommen mit Ammoniak in essigsaures Ammoniak, $NH_3\,HO\ .\ C_4H_3O_3$, oder eigentlich essigsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O\ .\ C_4H_3O_3$, über. Es giebt aber noch andere Verbindungen des Ammoniaks mit organischen Stoffen, welche erst durch Aufnahme der Elemente des Wassers in gewöhnliche Ammoniaksalze übergehen. Diese Verbindungen zeigen nicht die Eigenschaften der Ammoniaksalze (422.), aber sie können sämmtlich durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Kalihydrat in gewöhnliche Ammoniaksalze übergeführt werden.

Es kommen hierbei folgende Verbindungsverhältnisse vor:

1. Ein Aequivalent eines Stoffes nimmt 1 Aeq. Ammoniak auf, und es werden 2 Aeq. Wasser abgeschieden. Dies sind die gewöhnlichen Amide. Benzoësäure ($HO\ .\ C_{14}H_5O_3$) und Ammoniak bilden z. B. Benzamid ($C_{14}H_7NO_2$), nach der Gleichung:

$$HO\ .\ C_{14}H_5O_3 + NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + 2\,HO.$$

2. Es können auch statt 2 Aeq. Wasser hierbei 4 Aeq. Wasser abgeschieden werden, wodurch die Nitrile entstehen. Werden aus dem benzoësauren Ammoniumoxyd ($NH_4O\ .\ C_{14}H_5O_3$) 4 Aeq. Wasser entfernt (was durch Erhitzen geschieht), so erhält man Benzonitril ($C_{14}H_5N$) nach der Gleichung:

$$NH_3 + HO\ .\ C_{14}H_5O_3 = C_{14}H_5N + 4\,HO.$$

3. Nehmen 2 Aeq. eines Säurehydrats 1 Aeq. Ammoniak auf, und treten hierbei 2 Aeq. Wasser aus, so entsteht die Aminsäure. Diese Verbindungen sind stets saurer Natur, doch sättigen sie nur halb so viel Basis, als die darin enthaltene Säure im freien Zustande. Das zweifach-oxalsaure Ammoniak, $NH_3 . 2 (HO . C_2 O_3)$, verwandelt sich beim Erhitzen unter Austreten von Wasser in Oxaminsäure, $HO C_4 H_2 N O_5$, nach der Gleichung:

$$NH_3 . 2 (HO . C_2 O_3) = C_4 H_3 NO_6 + 2 HO.$$

4. Werden aus dem zweifach-sauren Ammoniaksalze dagegen 4 Aeq. Wasser abgeschieden, so entsteht das sogenannte Imid. Die Imide sind keine eigentlichen Säuren mehr, doch besitzen sie die Fähigkeit, sich mit Silberoxyd und einigen anderen Oxyden zu vereinigen. Das zweifach-phtalsaure Ammoniak, $NH_3 . 2 (HO . C_8 H_2 O_3)$, geht beim Erhitzen, unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser, in Phtalimid, $C_{16} H_5 NO_4$, über, nach der Gleichung:

$$NH_3 . 2 (HO . C_8 H_2 O_3) = C_{16} H_5 NO_4 + 4 HO.$$

Die Amide, Nitrile, Aminsäuren und Imide liefern beim Erhitzen mit starken Säuren oder Alkalien, unter Aufnahme von 2 oder 4 Aeq. Wasser, wieder Ammoniak und die ursprüngliche Säure, aus welcher sie entstanden sind.

787. Nachdem wir die Verbindungsverhältnisse des Ammoniaks mit den organischen Stoffen kennen gelernt haben, können wir das Verhalten des Ammoniaks näher beschreiben.

Die Amide, Nitrile, Aminsäuren, Imide entstehen entweder beim Erhitzen der Ammoniaksalze für sich (z. B. Benzonitril, Phtalimid) oder mit wasserfreier Phosphorsäure, wobei das austretende Wasser entweder dampfförmig entweicht, oder von der Phosphorsäure aufgenommen wird.

Dieselben Verbindungen entstehen ferner beim Zusammenkommen der vorher von Wasser befreiten organischen Stoffe mit trocknem Ammoniakgas. In dieser Weise giebt die wasserfreie Benzoësäure, $C_{14} H_5 O_3$, mit Ammoniak Benzamid und benzoësaures Ammoniumoxyd nach der Gleichung:

$$2 (C_{14} H_5 O_3) + 2 NH_3 = C_{14} H_7 NO_2 + NH_4 O . C_{14} H_5 O_3.$$

Eine häufig angewendete Methode zur Darstellung von Amidverbindungen besteht darin, die Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der organischen Radicale mit Ammoniak zu behandeln, wobei das Chlor sich mit einem Theil des Wasserstoffs zu Chlorwasserstoffsäure, und diese mit Ammoniak zu Salmiak sich ver-

einigt, während die Stelle des Chlors von Amid (NH_2) eingenommen wird.

Das **Chlorbenzoyl** ($C_{14} H_5 O_2 . Cl$) bildet mit Ammoniak **Benzamid** ($C_{14} H_5 O_2 . NH_2$) und Salmiak, nach der Gleichung:

$$C_{14} H_5 O_2 . Cl + 2 NH_3 = C_{14} H_7 N O_2 + N H_3 . H Cl.$$

Einwirkung der Oxyde der schweren Metalle.

788. Die Oxyde der schweren Metalle wirken auf viele organische Verbindungen oxydirend, indem sie ihren ganzen Sauerstoffgehalt, oder nur einen Theil desselben, an den organischen Körper abgeben, wodurch letzterer entweder in ein höheres Oxyd desselben Radicals übergeht, oder unter Entwickelung von Kohlensäure in andere Verbindungen übergeführt wird. Besonders leicht oxydirend wirken die Hyperoxyde (z. B. Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd) oder die Oxyde der edlen Metalle, z. B. Silberoxyd. Beim Zusammenreiben mit trocknem Bleihyperoxyd fangen manche Körper, z. B. Weinsäure, Feuer, und verbrennen vollständig, wie beim Glühen an der Luft. Die Einwirkung der Hyperoxyde wird durch die Gegenwart verdünnter Säuren, z. B. Schwefelsäure, noch begünstigt, indem diese Säuren sich mit dem niedrigeren basischen Oxyd zu Salzen vereinigen. Der **Alkohol**, $C_4 H_6 O_2$, geht z. B. beim Zusammenkommen mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure in **Aldehyd**, $C_4 H_4 O_2$, und **Essigsäure**, $C_4 H_4 O_4$, über.

Auch das Kupferoxyd wirkt, besonders in Gegenwart von Alkali, oxydirend auf organische Substanzen, und geht selbst in Kupferoxydul oder metallisches Kupfer über. Eine Traubenzuckerlösung, welche man mit Kupfervitriol und Kalilauge versetzt hat, scheidet beim Stehen Kupferoxydul, $Cu_2 O$, ab (612.).

Schwefel, Chlor, Brom und Jod enthaltende organische Stoffe tauschen häufig beim Zusammenbringen mit Metalloxyden, namentlich Silberoxyd, diese Elemente gegen Sauerstoff aus. Das Schwefelallyl, $C_6 H_5 S$, giebt mit Silberoxyd Allyloxyd, $C_6 H_5 S + Ag O = C_6 H_5 O + Ag S$; das Jodteträthylammonium, $C_{16} H_{20} N J$, wird durch Silberoxyd in Jodteträthylammoniumoxyd, $C_{16} H_{20} N O$, verwandelt:

$$C_{16} H_{20} N J + Ag O = C_{16} H_{20} N O + Ag J.$$

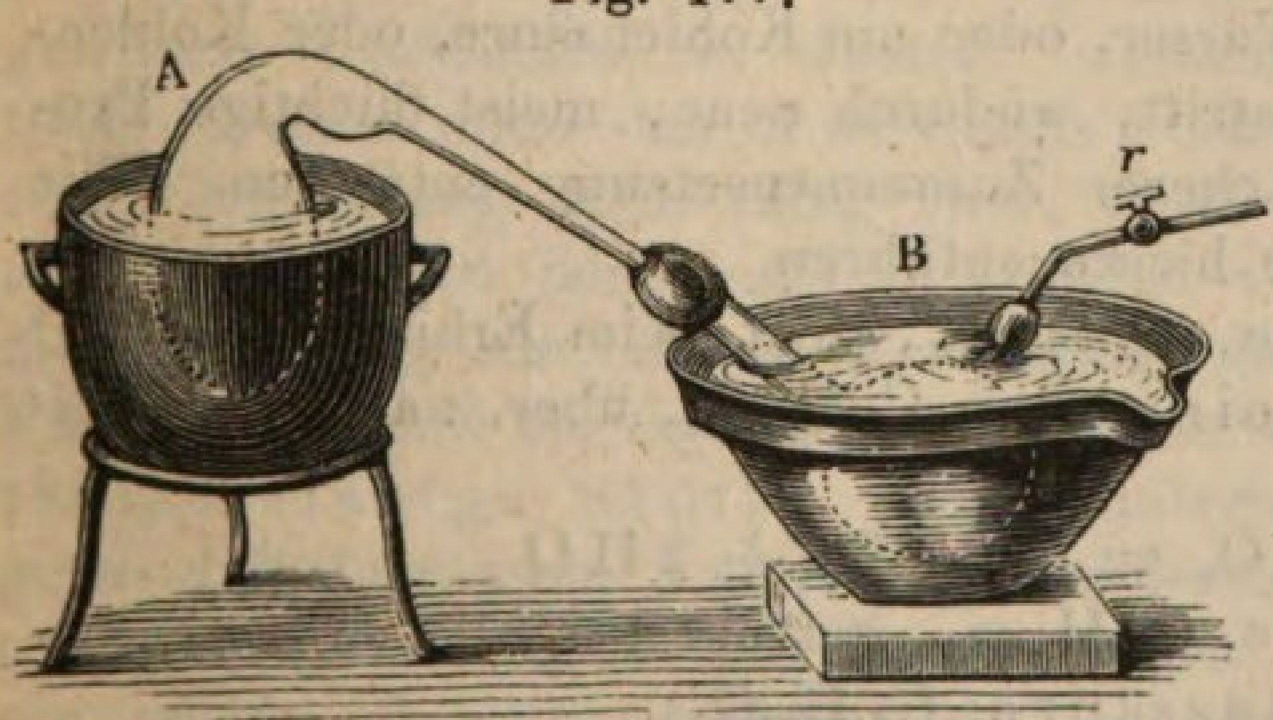
Zersetzungen durch Einwirkung der Hitze.

789. Man kann annehmen, dass alle einfachen Stoffe in einer hinreichend hohen Temperatur den gasförmigen Zustand annehmen, obwohl es noch nicht für alle nachgewiesen ist (4.); es folgt

hieraus, dass auch alle Verbindungen in Gasform übergeführt werden können, aber in den meisten Fällen wird hierbei eine Zersetzung eintreten. Unter den organischen Stoffen giebt es indessen, ähnlich wie unter den unorganischen Körpern, viele, welche unzersetzt in Dampfform übergehen können, und welche sich daher destilliren lassen. Leitet man diese Körper aber in Dampfform durch eine zum Weissglühen erhitzte Röhre, so erleiden sie eine Zersetzung, in welcher rein unorganische Producte, z. B. Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w., auftreten. Die Temperatur, in welcher die Zersetzung eintritt, ist für verschiedene Verbindungen nicht dieselbe. Bei manchen organischen Körpern liegt die Zersetzungstemperatur dem Siedepunkt sehr nahe, und in diesem Falle destilliren sie nur theilweise unzersetzt. Man kann die Destillation erleichtern, wenn man dieselbe im luftleeren Raum vornimmt, weil dadurch der Siedepunkt erniedrigt wird, oder wenn man die Substanz in einem Gasstrom erhitzt, welcher auf sie keine chemische Einwirkung äussert (65.). Bringt man Indigblau auf ein Uhrglas, deckt dieses mit einem zweiten Uhrglas zu, und erhitzt das untere, so sublimirt das Indigblau in prächtig purpurfarbenen Blättchen, aber ein Theil davon wird stets zersetzt. Wirft man dagegen auf eine mässig erhitzte Silberplatte feinzertheiltes Indigblau, so verdampft es an der Luft, ohne eine Spur von Kohle zu hinterlassen.

Um daher organische Substanzen, welche leicht in der Hitze Zersetzung erleiden, zu destilliren, bringt man sie in eine Retorte *A* (Fig. 177), welche mit einer tubulirten Vorlage *B* in Verbindung steht und mit Siegellack luftdicht daran befestigt ist. In dem Tubulus wird eine mit einem Hahn versehene Bleiröhre luftdicht befestigt, welche mit der Luftpumpe in Verbindung steht.

Fig. 177.



Man erhitzt die Retorte *A* im Wasser- oder Oelbad, erkältet die Vorlage *B* durch Umgeben mit Eis oder kaltem Wasser, und pumpt sie leer, worauf man sie durch Umdrehen des Hahns *r* von der Verbindung mit der Luftpumpe abschliessen kann.

Durch Vermischen der organischen Substanzen mit Sand,

Kiesel, Ziegelmehl u. s. w. wird die Destillation derselben dagegen erschwert und sie erleiden weit leichter eine Zersetzung. Es rührt dies daher, dass diese Beimengungen sich stärker erhitzen lassen und auf den mit ihnen in Berührung kommenden Dampf des unzersetzten Körpers zersetzend einwirken, ähnlich wie wenn man den Dampf durch eine glühende Röhre leitet.

Die unzersetzt nicht flüchtigen organischen Körper erleiden hierbei meistens eine derartige Verwandlung, dass der Sauerstoff derselben mit einem Theile des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak sich verbindet, wobei Kohle zurückbleibt, die nur sehr wenig Wasserstoff und Sauerstoff, dagegen bei stickstoffhaltigen Stoffen viel Stickstoff zurückhält.

Lässt man die Temperatur hierbei allmälig sich erhöhen, so treten anfangs sauerstoffreiche Stoffe, z. B. Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$, Holzgeist, $C_2 H_4 O_2$, auf, später erscheinen sauerstoffärmere, z. B. Phenylsäure, $C_{12} H_6 O_2$, oder Kohlenwasserstoffe, z. B. Sumpfgas, $C_2 H_4$, und ölbildendes Gas, $C_4 H_4$. Ausserdem bilden sich flüchtige Oele von üblem Geruch, die sogenannten Brandöle, oder zähe, dunkle Stoffe, Brandharze genannt; bei Gegenwart von Stickstoff sind den Producten stets organische Basen, z. B. Anilin, $C_{12} H_7 N$, beigemengt. Je langsamer die Temperatur bei der trocknen Destillation sich erhöht hat, um so mehr Kohle bleibt zurück, weil um so mehr Sauerstoff sich mit Wasserstoff verbunden hat.

790. Die einfacher zusammengesetzten organischen Stoffe erleiden beim Erhitzen für sich häufig sehr einfache Zersetzungen, wobei entweder nur Wasser, oder nur Kohlensäure, oder Kohlensäure und Wasser austritt, wodurch neue, meist flüchtige Producte von noch einfacherer Zusammensetzung entstehen. Wir wollen einige Beispiele hierzu anführen.

Die Aepfelsäure, $C_4 H_4 O_6$, geht beim Erhitzen auf 200° in Wasser und Maleinsäure, $C_4 H_2 O_4$, über, nach der Gleichung:

$$C_4 H_4 O_6 = C_4 H_2 O_4 + 2 H O.$$

Die Gallussäure, $C_7 H_3 O_5$, zerfällt bei 210° in Kohlensäure und Pyrogallussäure, $C_6 H_3 O_3$:

$$C_7 H_3 O_5 = C_6 H_3 O_3 + C O_2.$$

Die Weinsäure, $C_4 H_3 O_6$, liefert bei der Destillation neben Wasser und Kohlensäure auch Brenzweinsäure, $C_5 H_4 O_4$, nach der Gleichung:

$$2 (C_4 H_3 O_6) = 3 C O_2 + 2 H O + C_5 H_4 O_4.$$

Viele in freiem Zustande flüchtige Säuren erleiden ähnliche Zersetzungen, wenn man sie an Basen bindet. Es sind hauptsächlich hierbei zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Erhitzt man die Alkalisalze oder Erdalkalisalze solcher Säuren zum Glühen, so bleibt kohlensaures Salz zurück, und die übrigen Elemente entweichen in Gestalt einer flüchtigen Verbindung. Der essigsaure Kalk, $CaO . C_4 H_3 O_3$, entwickelt beim Glühen Aceton, $C_6 H_6 O_2$, und es bleibt kohlensaurer Kalk:

$$2 (CaO . C_4 H_3 O_3) = 2 (CaO . CO_2) + C_6 H_6 O_2.$$

2. Erhitzt man die Säure dagegen mit überschüssigem Kalkhydrat, so wird meistens aller Sauerstoff der Säure in Kohlensäure übergeführt und es entweicht ein Kohlenwasserstoff. Die Benzoësäure, $HO . C_{14} H_5 O_3$, liefert, mit Kalkhydrat destillirt, Benzol, $C_{12} H_6$, nach der Gleichung:

$$C_{14} H_6 O_4 + 2 CaO = C_{12} H_6 + 2 (CaO . CO_2).$$

Freiwillige Zersetzung der organischen Körper.

791. Wir haben schon unter den unorganischen Verbindungen einige kennen gelernt, deren Elemente mit so geringer Kraft zusammengehalten sind, dass sie bei den schwächsten Einwirkungen schon eine Zersetzung erleiden. Der Jodstickstoff und Chlorstickstoff (S. 233) z. B. zersetzen sich schon bei der leisesten Berührung mit einem fremden Körper. Das Cyan (221.) erleidet in seiner wässerigen Lösung nach kurzer Zeit eine Veränderung, wobei verschiedene Producte entstehen. In ähnlicher Weise zerfallen die sehr zusammengesetzten organischen Verbindungen unter gewissen Umständen in andere, einfacher zusammengesetzte Stoffe, welche unter den obwaltenden Verhältnissen keiner weiteren Veränderung mehr fähig sind, unter anderen Bedingungen aber wieder eine Zersetzung zu erleiden vermögen. Man nennt diese freiwillig eintretende Zersetzung der organischen Stoffe Fäulniss, und die Substanzen selbst erhalten die Bezeichnung fäulnissfähige Stoffe. Zum Eintreten der Fäulniss sind gewisse Bedingungen nothwendig, bei deren Ausschluss sie nicht erfolgt. Die Fäulniss tritt nur bei einer gewissen Temperatur ein, welche über 0^0 und unter 100^0 liegt, am besten bei 20 bis 30^0; Frostkälte und Siedehitze heben sie auf; sie erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, und es ist eine, wenn auch vorübergehende Berührung mit Sauerstoff nothwendig. Hat die Fäulniss einmal begonnen, so kann der Zutritt des Sauerstoffs abgehalten werden, ohne dass dadurch der Process der Fäulniss aufhört.

Die Conservirung der Speisen nach der **Appert'schen** Methode, nach welcher die in hermetisch verschlossenen Blechbüchsen aufbewahrten Speisen auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzt werden, beruht auf den oben angeführten Grundsätzen. So lange kein Sauerstoff zutreten kann, halten sich die Speisen unverändert, von dem Momente der Berührung mit Sauerstoff tritt die Fäulniss ein, welche aber durch Erhitzen zum Kochen wieder aufgehoben wird.

Zu den fäulnissfähigen Stoffen gehören besonders die stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheile der Thiere und der Pflanzen, welche man unter dem Namen **albuminartige Körpe** begreift, z. B. Albumin, Caseïn, die Substanzen der Muskeln und Membranen, Schleim u. s. w.

Die bei der Fäulniss entstehenden Producte sind nicht verschieden von den durch Einwirkung starker Säuren oder Alkalien aus denselben Körpern darstellbaren Stoffen.

Die Verbindungen dieser Stoffe mit arseniger Säure, Einfach-Chlorquecksilber und anderen Metallsalzen, sowie mit Gerbstoff, sind der Fäulniss nicht fähig, und aus diesem Grunde wird die Fäulniss durch Zusatz solcher Stoffe verhindert.

792. Kommt ein im Zustande der Fäulniss befindlicher Körper mit einem anderen für sich der Fäulniss nicht fähigen organischen Stoff in Berührung, so erleidet letzterer häufig auch eine Zersetzung. Es findet hierbei gewissermaassen eine Uebertragung des Zustandes der Umsetzung von dem einen Körper, dessen Moleküle in Bewegung begriffen sind, auf den anderen statt. Die hierdurch in dem zweiten Körper bewirkte Zersetzung nennt man **Gährung**, und der in Fäulniss begriffene Stoff, welcher die Gährung veranlasst, erhält in Bezug darauf den Namen **Ferment**. Das Ferment selbst nimmt an dem Zerfallen des gährenden Stoffes keinen Antheil, insofern seine Elemente nicht in die Producte der Gährung eintreten. Ein und derselbe organische Stoff erleidet, je nach der Natur des Fermentes und den Verhältnissen, sehr verschiedenartige Zersetzungen, und liefert daher mannigfaltige Gährungsproducte. Der **Rohrzucker**, $C_{12}H_{11}O_{11}$, verwandelt sich z. B. in Berührung mit verschiedenen Fermenten entweder in **Traubenzucker**, $C_{12}H_{12}O_{12}$, oder in **Milchsäure**, $C_{12}H_{12}O_{12}$; **Gummi**, $C_{12}H_{11}O_{11}$; **Mannit**, $C_{12}H_{14}O_{12}$; **Alkohol**, $C_4H_6O_2$; und **Kohlensäure**, oder in **Buttersäure**, $C_8H_8O_4$, **Kohlensäure** und **Wasserstoff**.

Zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder

Körper eines eigenthümlichen Fermentes in einem bestimmten Zustande der Zersetzung.

Der frische Labmagen verursacht die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure; nach längerer Zeit verwandelt der Labmagen dagegen den Milchzucker in Alkohol und Kohlensäure. Das Amygdalin der bitteren Mandeln erleidet in Berührung mit einem in den süssen und bitteren Mandeln enthaltenen Stoff, der Synaptase, eine Zersetzung in Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Zucker. Man kennt kein anderes Ferment, welches dieselbe Zersetzung bewirkt. Dieselbe Synaptase verursacht nach längerem Faulen in Zuckerwasser die Alkoholgährung, und nach noch längerer Zeit ist sie in Milchsäureferment verwandelt.

Ausser dem Zustande des Fermentes hat indessen auch die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die bei der Gährung entstehenden Producte. Der Zucker, welcher in Berührung mit Ferment bei 10 bis 20° die Alkoholgährung erleidet, verwandelt sich bei 35° in Milchsäure und Gummi.

793. Befindet sich ein im Zustande der Gährung begriffener Körper in Berührung mit Sauerstoff, so nimmt der Sauerstoff an der Zersetzung Antheil, und der Körper erleidet eine bei niedriger Temperatur stattfindende Oxydation, welche man in diesem Falle Verwesung nennt. Der Alkohol, $C_4 H_6 O_2$, geht z. B. unter diesen Umständen in Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$, über (809.). Die zum Eintreten der Verwesung nothwendigen Bedingungen sind: 1) ein Ferment, 2) Gegenwart von Sauerstoff, und 3) eine gewisse Temperatur. Alle Umstände, welche die Fäulniss aufheben, vernichten auch die Verwesung.

Isomere Körper.

794. Es giebt viele organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften aber bedeutend von einander verschieden sind. Solche Stoffe nennt man im Allgemeinen isomere Körper (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Es giebt z. B. verschiedene ätherische Oele, welche die Formel $C_{20} H_{16}$ besitzen, wie Terpentinöl, Citronenöl, Bergamottöl u. s. w.; dieselben unterscheiden sich nicht nur durch verschie-

dene physikalische, sondern auch durch chemische Eigenschaften. Zuckersäure und Schleimsäure sind zwei Säuren von der Formel $2HO . C_{12}H_8O_{14}$. Man weiss die Ursache der Verschiedenheit dieser Verbindungen nicht näher, und die Chemiker nehmen an, dass die kleinsten Theile, aus welchen dieselben zusammengesetzt sind, in verschiedener Weise in ihnen geordnet seien. Bei einer anderen Classe von isomeren Körpern kennt man dagegen die Ursache der Verschiedenheit derselben. Es sind nämlich Verbindungen, welche durch Zusammentreten verschiedener Substanzen in der Weise, dass die Summe der Aequivalente in allen dieselbe ist, entstanden sind; solche Körper nennt man metamere Körper. Das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure Methyloxyd besitzen dieselbe chemische Formel: $C_6H_6O_4$; aber ersteres besteht aus: $C_2HO_3 + C_4H_5O = C_6H_6O_4$, letzteres aus $C_4H_3O_3 + C_2H_3O = C_6H_6O_4$. Glycocoll und salpeterigsaures Aethyloxyd haben beide die Formel $C_4H_5NO_4$, letzteres ist eine Verbindung von salpeteriger Säure mit Aethyloxyd, $C_4H_5O . NO_3$; ersteres enthält den Stickstoff in Form einer Ammoniakverbindung.

Es giebt endlich noch eine Classe von isomeren Körpern, welche zwar dieselbe procentische Zusammensetzung, aber doch verschiedene Formeln besitzen, wobei nämlich die eine Formel ein Vielfaches von der anderen ist. Solche Körper nennt man polymer. Die Formel des Aldehyds ist $C_4H_4O_2$, die des Essigäthers $C_8H_8O_4$; Aldehyd und Essigäther sind also polymere Körper.

Es giebt ferner eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche in 100 Theilen gleichviel Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, aber ein verschiedenes Aequivalent besitzen; solche polymere Kohlenwasserstoffe sind z. B.:

Oelbildendes Gas .	C_4H_4,
Propylen	C_6H_6,
Butyren	C_8H_8,
Valeren	$C_{10}H_{10}$,
Ceten	$C_{32}H_{32}$,

u. s. w.

Es ist wahrscheinlich, dass viele im engeren Sinne isomere Körper, vielleicht alle, wenn man ihre Zusammensetzungsweise genauer kennen lernt, als polymer oder metamer erkannt werden.

Homologe Reihen.

795. Wir haben früher gesehen, dass entsprechend zusammengesetzte unorganische Verbindungen in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen. Die Schwefelsäure, SO_3, hat in ihren chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der Selensäure, SeO_3, die schwefelige Säure, SO_2, mit der selenigen Säure, SeO_2. In derselben Weise zeigen auch die Verbindungen vieler zusammengesetzten Radicale grosse Uebereinstimmung in den chemischen Eigenschaften. Es ist dies besonders bei solchen Radicalen der Fall, deren Formeln um CH oder n (CH) verschieden sind, und daher kommt es, dass im Allgemeinen alle Verbindungen derselben Natur, deren Formeln um CH oder Vielfache davon differiren, grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten besitzen. Solche Körper nennt man homologe Körper.

Man hat daher alle Verbindungen derselben Natur (Säuren, Basen, indifferente Körper) in Reihen zusammengestellt, in welchen die Formel jedes folgenden Gliedes von der des vorhergehenden um CH oder C_2H_2 verschieden ist. Die verschiedenen Glieder dieser homologen Reihen besitzen eine gewisse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften, welche übrigens um so kleiner ist, je weiter zwei Glieder von einander abstehen, oder je grösser die Differenz in ihrer chemischen Formel ist.

Eine der am vollständigsten bekannten homologen Reihen ist die durch die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ dargestellte Säurenreihe; worin n jede ganze Zahl 1, 2, 3 . . . bedeuten kann.

Wir wollen hier nur einige Glieder dieser Reihe anführen:

Ameisensäure	$C_2H_2O_4$,
Essigsäure	$C_4H_4O_4$,
Propionsäure	$C_6H_6O_4$,
Buttersäure	$C_8H_8O_4$,
.	. . .
Margarinsäure . . .	$C_{32}H_{32}O_4$,
Stearinsäure	$C_{36}H_{36}O_4$,
.	. . .
Cerotinsäure	$C_{54}H_{54}O_4$,
Melissinsäure	$C_{60}H_{60}O_4$.

Die Eigenschaften der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sind einander sehr ähnlich, aber sie weichen von denen

der höheren Glieder der Reihe etwas ab, obwohl auch hier noch viele Beziehungen unverändert sich erhalten haben. Stearinsäure und Margarinsäure, zwei nahestehende Glieder, sind sich wieder sehr ähnlich, und ebenso Cerotinsäure und Melissinsäure.

Regelmässigkeiten des Siedepunktes homologer Körper.

796. Man hat die sehr wichtige Beobachtung gemacht, dass der Siedepunkt homologer Körper um $19 \times n^0$ steigt, wenn die chemische Formel um $C_{2n} H_{2n}$ zunimmt, oder mit anderen Worten: für je $C_2 H_2$, welches eine solche Verbindung mehr enthält als eine andere, liegt der Siedepunkt um 19^0 höher. Die Ameisensäure siedet bei 100^0, die Essigsäure bei 119^0, die Propionsäure bei 138^0, die Buttersäure bei 157^0 u. s. w.

Es gilt dieses, wie erwähnt, nur für homologe Körper, solche also, welche von derselben Natur sind. Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$, und essigsaures Methyloxyd, $C_6 H_6 O_4$, sind auch um $C_2 H_2$ in ihren Formeln verschieden, aber erstere siedet bei 119^0, und letzteres bei 55^0, also um 63^0 niedriger als erstere. Das essigsaure Aethyloxyd, $C_8 H_8 O_4$, siedet dagegen bei 74^0, also um 19^0 höher als das ihm homologe essigsaure Methyloxyd.

797. Wir werden die organischen Verbindungen in vier Hauptabtheilungen getrennt beschreiben, und zwar:

I. Die organischen Säuren.
II. Die Alkohole und deren Verwandlungsproducte.
III. Die organischen Basen.
IV. Die indifferenten organischen Verbindungen.

In jeder dieser Hauptabtheilungen werden wir wieder verschiedene Gruppen unterscheiden, woraus wir die charakteristischsten Glieder näher beschreiben werden.

I. Organische Säuren.

798. Wir werden zuerst die organischen Säuren beschreiben und im Zusammenhang damit die in nächster Beziehung zu ihnen stehenden Verbindungen. Hinsichtlich der Radicale dieser Ver-

bindungen folgen die Chemiker hauptsächlich zwei abweichenden Ansichten. Sie nehmen entweder, wie wir dies bei den unorganischen Säuren thaten, die ganze Menge des in der wasserfreien Säure enthaltenen Sauerstoffs ausserhalb des Radicals an, oder sie betrachten einen Theil des Sauerstoffs der Säure als einen Bestandtheil des Radicals, das mit einem anderen Theile des Sauerstoffs verbunden die wasserfreie Säure bildet.

Wir wollen diese verschiedenen Betrachtungsweisen, welche zuerst an der Benzoësäure angewendet, später auch für die übrigen Säuren entwickelt wurden, an dieser Säure näher zeigen.

Die wasserfreie Benzoësäure besitzt die empirische Formel $C_{14}H_5O_3$. Man kann in derselben entweder ein Radical $C_{14}H_5O_2$ oder auch $C_{14}H_5$ annehmen. Ersterer Annahme zufolge enthält die Benzoësäure 1 Aeq. Sauerstoff ausserhalb des Radicals, nach letzterer dagegen 3 Aeq. Sauerstoff.

Beide Theorien erklären die Verwandlungen der Benzoësäure fast gleich gut, und man kennt keine Thatsachen, welche sich nicht durch die eine und die andere Theorie erklären liessen. Wir wollen in dem Folgenden die theoretische Constitution der einfachen Verbindungen des Radicals der Benzoësäure, welches Benzoyl genannt wird, wie sie nach beiden Theorien dargestellt werden müssen, neben einander stellen.

	$Bz = C_{14}H_5O_2$	$Bz' = C_{14}H_5$.	
Wasserfr. Benzoësäure	BzO	$Bz'O_3$	Benzoylsäure.
Benzoësäurehydrat .	$BzO + HO$	$Bz'O_3 + HO$	Benzoylsäurehydrat.
Benzoylwasserstoff .	BzH	$Bz'O + HO$	Benzoyloxydhydrat.
Chlorbenzoyl	$BzCl$	$Bz'O_2Cl$	Benzoyloxychlorid.
Brombenzoyl	$BzBr$	$Bz'O_2Br$	Benzoyloxybromid.
Jodbenzoyl	BzJ	$Bz'O_2J$	Benzoyloxyjodid.
Cyanbenzoyl	$BzCy$	$Bz'O_2Cy$	Benzoyloxycyanid.
Schwefelbenzoyl . . .	BzS	$Bz'O_2S$	Benzoyloxysulfid.
Amidbenzoyl	$Bz . NH_2$	$Bz'O_2NH_2$	Benzoyloxydamid.

Die organischen Säuren zeigen in vieler Beziehung Aehnlichkeit mit den unorganischen Säuren. Sie neutralisiren zum Theil selbst die stärksten Basen vollkommen, und zeigen mit anderen Salzen die früher beschriebene doppelte Zersetzung. Durch stärkere Säuren werden sie aus ihren Salzen abgeschieden und nehmen dabei Hydratwasser auf. Einige verlieren durch Erhitzen das Hydratwasser und verwandeln sich in wasserfreie Säuren (Anhydride). Andere erhält man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trockne Alkalisalze wasserfrei. Die wasser-

freien organischen Säuren reagiren nicht sauer; bei längerer Berührung mit Wasser, besonders in höherer Temperatur, nehmen sie das Wasser wieder auf und reagiren hierauf sauer.

Man unterscheidet einbasische, zweibasische und dreibasische Säuren. Erstere bilden mit 1 Aeq. Basis neutrale Salze; die beiden anderen bedürfen zur Sättigung der untheilbaren Masse, welche wir Molekül nennen, 2 und 3 Aeq. Basis. Die zweibasischen Säuren bilden zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und zweifachsaure Salze; die dreibasischen Säuren bilden drei Salzreihen, neutrale und zwei saure Salze.

Salze von einbasischen Säuren:

1 Molekül Säure + 1 Aeq. Metalloxyd.

Salze von zweibasischen Säuren:

1 Molekül Säure + 2 Aeq. Metalloxyd.
1 Molekül Säure + 1 Aeq. Metalloxyd + 1 Aeq. Wasser.

Salze von dreibasischen Säuren:

1 Molekül Säure + 3 Aeq. Metalloxyd.
1 Molekül Säure + 2 Aeq. Metalloxyd + 1 Aeq. Wasser.
1 Molekül Säure + 1 Aeq. Metalloxyd + 2 Aeq. Wasser.

Säuren des Cyans *).

Cyansäure: $HO . C_2NO = HO . CyO$.

799. Diese Säure bildet sich stets, wenn alkalische Cyanmetalle an der Luft oder mit einem leicht reducirbaren Metalloxyd geglüht werden, wobei das Cyan und das Alkalimetall Sauerstoff aufnehmen und sich zu cyansaurem Alkali verbinden.

Zur Darstellung des Cyansäurehydrats erhitzt man getrocknete Cyanursäure (801.) in einer, mit gut abgekühlter Vorlage versehenen Retorte; die Cyanursäure verwandelt sich beim Erhitzen in Cyansäure, welche überdestillirt. In der Vorlage sammelt sich eine wasserhelle Flüssigkeit von durchdringend saurem und stechendem Geruch, welche, auf die Haut gebracht, sogleich schmerzhafte Brandblasen erzeugt. Die Säure bleibt nicht lange

*) Die übrigen Verbindungen des Cyans, welche man auch zu den organischen Körpern rechnen kann, sind schon früher beschrieben worden.

flüssig, sondern verwandelt sich nach kurzer Zeit in eine weisse porcellanartige Masse, welche nicht mehr die Eigenschaften einer Säure besitzt. Beim Erhitzen in einer Retorte verwandelt sich dieser, Cyamelid genannte feste Körper wieder in Cyansäure, welche überdestillirt und in einer Vorlage aufgefangen werden kann.

Die Cyansäure zerfällt, wenn sie mit Wasser in Berührung kommt, in wenigen Secunden, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in zweifach-kohlensaures Ammoniak, nach der Gleichung:

$$HO . C_2NO + 4HO = NH_3 . 2HO . 2CO_2.$$

800. *Cyansaure Salze.* Allgemeine Formel: $MO . C_2NO$. Die cyansauren Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich, die der schweren Metalloxyde sind dagegen wenig löslich. Versetzt man sie mit einer stärkeren Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, so wird die Cyansäure abgeschieden, zerfällt aber sogleich in Kohlensäure und Ammoniak. Es entsteht daher ein Aufbrausen, wie bei einem kohlensauren Salz, nur zeigt das entweichende Gas den stechenden Geruch der Cyansäure; in der Flüssigkeit ist hierauf ein Ammoniaksalz enthalten. Auch beim blossen Kochen der wässerigen Lösung der cyansauren Salze erleiden sie dieselbe Zersetzung. Bei Ausschluss von Wasser lassen sich die cyansauren Alkalien zum Glühen erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden; sie schmelzen hierbei noch unter der Glühhitze.

Das cyansaure Kali erhält man durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige oder Bleioxyd.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das cyansaure Ammoniak; hat man dasselbe durch Zusammenbringen der Säure mit trocknem Ammoniakgas oder durch doppelte Zersetzung von cyansaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak in wässeriger Lösung bereitet, so setzt es sich nach kurzer Zeit beim Erwärmen der Lösung in Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2$, um, ein Körper, der dieselbe Zusammensetzung wie das cyansaure Ammoniumoxyd, aber ganz andere Eigenschaften (890.) hat.

Cyanursäure: $3HO . C_6N_3O_3$.

801. Die Cyanursäure, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Cyansäure besitzt, lässt sich als eine Verbindung von 3 Aeq. Cyan mit 3 Aeq. Sauerstoff betrachten. Die Cyanursäure bildet sich unter verschiedenen Umständen; sie entsteht aus der Cyansäure, wenn diese aus der wässerigen Lösung ihrer Alkalisalze durch schwache Säuren, z. B. Essigsäure, abgeschieden wird, beim Erhitzen von Harnstoff u. s. w.

Man stellt sie gewöhnlich aus dem Harnstoff dar, indem man denselben in einer Retorte vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so lange er Ammoniak entwickelt und bis er in eine weisse, trockne Masse verwandelt ist. Der Rückstand wird in kochender verdünnter Kalilauge gelöst und durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Cyanursäure abgeschieden.

Es zerlegen sich hierbei 3 Aeq. Harnstoff nach der Gleichung:

$$3\,(C_2\,H_4\,N_2\,O_2) = C_6\,H_3\,N_3\,O_6 + 3\,N\,H_3.$$

Die Cyanursäure scheidet sich beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung in schief rhombischen Säulen ab; sie ist farblos und von schwach saurem Geschmack. Die Krystalle verwittern an trockner Luft und verlieren dabei 21,7 Proc. Wasser. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, und sie bedarf 24 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Erhitzt man das trockne Cyanursäurehydrat, so verwandelt es sich in Cyansäurehydrat, welches überdestillirt.

802. *Cyanursaure Salze.* Das Cyanursäurehydrat enthält 3 Aeq. Wasser, welche ganz oder zum Theil durch 3 Aeq. Metalloxyd ersetzt werden können. Man erhält hierdurch, ähnlich wie bei der Phosphorsäure (280.), drei Reihen von Salzen, nämlich:

$$M\,O\,.\,2\,H\,O\,.\,C_6\,N_3\,O_3,\ \text{oder:}$$
$$2\,M\,O\,.\,H\,O\,.\,C_6\,N_3\,O_3,\ \text{oder:}$$
$$3\,M\,O\,.\,C_6\,N_3\,O_3.$$

Von den Salzen mit 3 Aeq. Metalloxyd kennt man nur das Silberoxydsalz. Die Salze der Cyanursäure krystallisiren alle; die Alkalisalze sind in Wasser löslich; die Erdalkalisalze und die Salze der schweren Metalloxyde sind schwerlöslich oder unlöslich in Wasser.

Schwefelcyanwasserstoffsäure: $H\,.\,C_2\,N\,S_2$.

803. Das Cyankalium verbindet sich in der Wärme mit Schwefel zu Schwefelcyankalium, $K\,.\,C_2\,N\,S_2$, indem 1 Aeq. Cyankalium 2 Aeq. Schwefel aufnimmt. In dieser Verbindung ist ein neues Radical, Schwefelcyan, $C_2\,N\,S_2$, enthalten, welches aus dem Cyan durch Aufnahme von Schwefel entstand. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein weisser, käsiger Niederschlag von Schwefelcyansilber, aus dem man, durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelsilber und Schwefelcyanwasserstoffsäure erhält:

$$Ag\,.\,C_2\,N\,S_2 + H\,S = Ag\,S + H\,.\,C_2\,N\,S_2.$$

Diese auch Rhodanwasserstoffsäure genannte Säure

ist in Wasser leicht löslich, und bildet in möglichst concentrirtem Zustande eine farblose, sauer schmeckende Flüssigkeit, welche in der Wärme sich leicht zersetzt. Durch Neutralisation derselben mit Basen erhält man die Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle), in welchen das eine Aequivalent Wasserstoff der Säure durch 1 Aeq. Metall ersetzt ist. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure kann als Cyansäure betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge von Schwefel ersetzt ist:

Cyansäurehydrat C_2NO_2H,
Schwefelcyanwasserstoffsäure . . C_2NS_2H.

804. *Schwefelcyanmetalle.* Allgemeine Formel: $M.C_2NS_2$. Die Schwefelcyanmetalle lassen sich durch schwaches Glühen der Cyanalkalimetalle mit Schwefel, oder auch durch Kochen derselben in wässeriger Lösung mit Schwefel darstellen. Sie bilden sich ausserdem noch bei verschiedenen Reactionen, und finden sich in geringer Menge in dem Speichel des Menschen. Sie färben die Lösungen von Eisenoxydsalzen blutroth, und zwar so intensiv, dass man diese Reaction zur Entdeckung der kleinsten Mengen von löslichen Schwefelcyanmetallen oder von Eisenoxydsalzen anwenden kann. Die unlöslichen Schwefelcyanmetalle (z. B. von Blei, Kupfer, Silber) lassen sich durch doppelte Zersetzung aus den löslichen Salzen darstellen.

Schwefelcyankalium, $K.C_2NS_2$, wird am einfachsten durch Erhitzen von 46 Thln. getrocknetem Blutlaugensalz mit 32 Thln. Schwefelblumen und 17 Thln. kohlensaurem Kali in einer Porcellanschale dargestellt. Die geschmolzene und erkaltete Masse behandelt man mit kochendem Wasser, worin das Schwefelcyankalium sich löst, und beim Abdampfen und Erkalten in langen gestreiften farblosen Säulen anschiesst. Das Salz ist an der Luft zerfliesslich und schmilzt noch lange vor der Rothglühhitze ohne Zersetzung.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_{2n}H_{2n}O_4$.

805. Durch die allgemeine Formel: $C_{2n}H_{2n}O_4$, ist eine Reihe von Säuren ausgedrückt, welche zu den am genauesten untersuchten organischen Verbindungen gehört, was daher rührt, dass sie viele sehr wichtige organische Säuren einschliesst. Diese Säuren enthalten sämmtlich 1 Aeq. durch Metalloxyde ersetzbares

Wasser, so dass ihre Formel richtiger durch $HO . C_{2n}H_{2n-1}O_3$ dargestellt wird. Man kennt viele derselben auch im wasserfreien Zustande, $C_{2n}H_{2n-1}O_3$, sowie Verbindungen verschiedener wasserfreien Säuren unter einander. Als Radical derselben lässt sich entweder ein Kohlenwasserstoff, $C_{2n}H_{2n-1}$, oder auch ein sauerstoffhaltiger Körper $C_{2n}H_{2n-1}O_2$ annehmen; keiner von beiden ist im freien Zustande bekannt.

Alle diese Säuren sind unzersetzt flüchtig, aber der Siedepunkt liegt um so höher, je grösser die Anzahl der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffäquivalente ist. Die untersten Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, welche erst in niederer Temperatur fest werden; die höheren Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, deren Schmelzpunkt für einen Mehrgehalt von C_4H_4 etwa um 7° steigt. Mit Ausnahme der beiden ersten Glieder der Reihe sind die Säuren und ihre Salze sämmtlich fettig anzufühlen, sie kommen ferner in den Fetten vor, weshalb man die ganze Reihe fette Säuren genannt hat. Die unteren Glieder sind in Wasser löslich, doch vermindert sich die Löslichkeit in dem Verhältniss, als das Aequivalent steigt, und die höheren Glieder sind in Wasser unlöslich. Sie lösen sich sämmtlich in Alkohol und in Aether auf.

Die einzelnen Glieder dieser Reihe sind:

Ameisensäure	$HO . C_2HO_3$,
Essigsäure	$HO . C_4H_3O_3$,
Propionsäure (Metacetonsäure) .	$HO . C_6H_5O_3$,
Buttersäure	$HO . C_8H_7O_3$,
Baldriansäure	$HO . C_{10}H_9O_3$,
Capronsäure	$HO . C_{12}H_{11}O_3$,
Oenanthylsäure	$HO . C_{14}H_{13}O_3$,
Caprylsäure	$HO . C_{16}H_{15}O_3$,
Pelargonsäure	$HO . C_{18}H_{17}O_3$,
Caprinsäure	$HO . C_{20}H_{19}O_3$,
Laurostearinsäure	$HO . C_{24}H_{23}O_3$,
Myristinsäure	$HO . C_{28}H_{27}O_3$,
Margarinsäure	$HO . C_{32}H_{31}O_3$,
Stearinsäure	$HO . C_{36}H_{35}O_3$,
Arachninsäure (Butinsäure) . . .	$HO . C_{40}H_{39}O_3$,
Behensäure	$HO . C_{44}H_{43}O_3$,
Cerotinsäure	$HO . C_{54}H_{53}O_3$,
Melissinsäure	$HO . C_{60}H_{59}O_3$.

806. Wir wollen diese Reihe von Säuren in zwei Abtheilungen bringen, und in die erste alle Säuren von niederem Aequiva-

lent bis zu $C_{20}H_{19}O_3$, in die zweite Abtheilung die Säuren von höherem Aequivalent rechnen.

I. Abtheilung.

Flüssige fette Säuren.

807. Diese Säuren sind sämmtlich bei der Temperatur von 30° flüssig und destilliren beim Erhitzen unzersetzt über; sie gehen, wenn man sie bei Gegenwart von Wasser erhitzt, mit den Wasserdämpfen über, wobei sie also nicht höher als auf 100° erhitzt werden. Ihr Aequivalent bildet im Dampfzustand 4 Volume. In Wasser sind sie löslich; aber die Säuren mit dem höchsten Aequivalent lösen sich nur in kleiner Menge in der Wärme auf. Die Salze dieser Säuren sind sämmtlich in Wasser löslich; die Baryt- und Silbersalze um so weniger, je höher das Aequivalent der Säure ist. Alle diese Säuren entstehen gemeinschaftlich bei der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure; in vielen anderen chemischen Processen entsteht eine Anzahl derselben zusammen. Wir wollen von dieser Reihe folgende Glieder näher beschreiben:

Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Caprinsäure.

Ameisensäure: $HO \cdot C_2HO_3$.

808. Die Ameisensäure (Formylsäure genannt, weil man das Radical derselben Formyl nennt) kommt in der Natur fertig gebildet vor, und entsteht bei vielen chemischen Processen. Man hat sie in den Ameisen, Brennnesseln, Fichtennadeln u. s. w. gefunden, aus denen man sie durch Destillation mit Wasser darstellen kann. Gewöhnlich stellt man sie durch Einwirkung oxydirend wirkender Mittel auf Zucker, Stärkmehl oder Weinsäure dar, und erhitzt z. B. 10 Thle. zweifach-chromsaures Kali mit 30 Thln. Zucker und 16 Thln. Wasser, unter allmäligem Zusatz von 3 Thln. Schwefelsäure. Die Ameisensäure destillirt mit Wasser gemengt über, und kann durch Neutralisation mit Kalk gebunden werden, so dass beim Verdampfen des Wassers ameisensaurer Kalk zurückbleibt, aus welchem man durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, wasserhaltige Ameisensäure erhält.

Das reine Ameisensäurehydrat stellt man durch Behandlung von ameisensaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff dar. Der ameisensaure Kalk wird in Wasser gelöst, und durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd schwer lösliches ameisensaures Bleioxyd gefällt. Das gut getrocknete ameisensaure Bleioxyd wird in eine lange Glasröhre gebracht, und ein Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, wobei Schwefelblei und Ameisensäurehydrat entstehen, welches letztere beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt, und in einer gut abgekühlten Vorlage sich verdichtet.

Das Ameisensäurehydrat ist eine farblose, höchst ätzende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Es wird bei — 1° fest und siedet bei 100°. Es verbindet sich mit mehr Wasser zu einem zweiten Hydrat, $HO . C_2HO_3 + HO$, welches bei 106° siedet und bei — 15° noch nicht fest wird. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Wasser und Kohlenoxydgas zersetzt, nach der Gleichung:

$$C_2H_2O_4 = 2\ CO + 2\ HO.$$

Durch leicht reducirbare Metalloxyde, z. B. Quecksilberoxyd oder Silberoxyd, wird die Ameisensäure beim Erwärmen in Kohlensäure und Wasser verwandelt, die Oxyde selbst gehen in Metalle über:

$$C_2H_2O_4 + 2\ HgO = 2\ CO_2 + 2\ HO + 2\ Hg.$$

Man wendet diese Reaction zur Nachweisung und Entfernung von Ameisensäure in Säuregemischen an.

Essigsäure: $HO . C_4H_3O_3$.

809. Die Essigsäure (Acetylsäure genannt, weil in derselben das Radical Acetyl angenommen wird) entsteht bei der trocknen Destillation vieler Pflanzenstoffe, z. B. Holz; sie sowohl, wie alle folgenden Glieder dieser Reihe bis zur Caprinsäure bilden sich bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure, aber am häufigsten gewinnt man sie durch Oxydation des Alkohols. Der Alkohol verändert sich für sich an der Luft nicht, und es bedarf der Gegenwart gewisser Stoffe, damit der freie Sauerstoff oxydirend auf Alkohol einwirke. Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, verliert hierbei zuerst 2 Aeq. Wasserstoff unter Bildung von Wasser, und verwandelt sich hierdurch in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, welches weiter 2 Aeq. Sauerstoff aufnimmt und in Essigsäure, $HO . C_4H_3O_3$, übergeht. Folgende Gleichung stellt diese Verwandlung dar:

$$C_4H_6O_2 + 4\ O = C_4H_4O_4 + 2\ HO.$$

Bringt man auf einen Teller eine Schale mit Platinschwarz *a* (Fig. 178), bedeckt diese mit einer Glasglocke, so dass sie auf drei Stückchen Holz steht, um einen langsamen Luftwechsel möglich zu machen, und lässt durch einen, in eine feine Spitze *c* ausgezogenen Trichter *b* allmälig Alkohol zutröpfeln, so findet eine Temperaturerhöhung statt, und der Alkohol verwandelt sich in Essigsäure. Die Essigsäure verdampft, verdichtet sich auf der kalten Wand der Glocke und rinnt in Tropfen auf den Teller. Gleichzeitig bildet sich stets eine gewisse Menge von Aldehyd, indem ein Theil des Alkohols eine unvollständige Oxydation erleidet.

Fig. 178.



Die Fabrikation des Essigs (verdünnte Essigsäure) beruht auf einer ähnlichen Oxydation des in gegohrenen Flüssigkeiten (z. B. Wein, Bier) enthaltenen Alkohols, wobei die Aufnahme des Sauerstoffs durch die Gegenwart eines im Zustande der Verwesung begriffenen Ferments (793.) bewirkt wird.

Zu einer raschen Ueberführung des Alkohols in Essigsäure muss derselbe verdünnt sein und der Luft eine grosse Fläche darbieten. Im Grossen nimmt man einen mit 8—9 Theilen Wasser verdünnten Alkohol (Branntwein), und lässt ihn tropfenweise auf Fässer fallen, welche mit Hobelspänen gefüllt sind. Diese Fässer *A* (Fig. 179), Essigbildner genannt, enthalten unten eine Anzahl von Löchern *a*, sowie oben eben solche *b*, wodurch ein fortwährender Luftwechsel bedingt wird. Am oberen Theil des Fasses ist ferner ein siebförmiger Boden *c d e* angebracht, wodurch der Alkohol in Tropfen zertheilt auf die Holzspäne fliesst und allmälig bis auf den Boden des Fasses rinnt. Die Holzspäne werden zuerst mit Essig getränkt, wodurch sie in einen Zustand von Verwesung übergehen, welcher die Oxydation des Alkohols vermit-

Fig. 179.



telt. Der unten sich ansammelnde Essig fliesst durch das heberförmige Rohr *fd* in ein vorgestelltes Gefäss *B*.

810. Sättigt man die verdünnte Essigsäure mit kohlensaurem Natron und verdampft, so erhält man wasserfreies essigsaures Natron, woraus man durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure Essigsäurehydrat gewinnt. Das Essigsäurehydrat ist eine farblose Flüssigkeit von scharf saurem Geschmack und stechendem Geruch. Beim Erkalten auf 0° erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche erst bei + 16° schmilzt. Das specifische Gewicht dieser Säure ist 1,063 bei 18°; sie siedet bei 119°. Ihre Dampfdichte beträgt 2,09. Beim Verdünnen mit Wasser nimmt das specifische Gewicht der Essigsäure zu; am schwersten ist die Säure $HO . C_4H_3O_3 + 2 HO$, deren specif. Gew. 1,079 beträgt; beim weiteren Verdünnen mit Wasser vermindert sich ihre Dichtigkeit wieder.

811. Die wasserfreie Essigsäure, $C_4H_3O_3$, wird durch Vermischen von Phosphoroxychlorid mit trocknem essigsaurem Natron, und Erhitzen der Mischung dargestellt. Es geht hierbei eine flüchtige Flüssigkeit über, die man durch abermalige Destillation über eine kleine Menge essigsaures Natron reinigt. Die Bildung derselben erklärt sich durch die Gleichung:

$$6 (NaO . C_4H_3O_3) + PCl_3O_2 = 6 C_4H_3O_3 + 3 NaCl + 3 NaO . PO_5.$$

Die wasserfreie Essigsäure ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,073 specif. Gewicht, die bei 137°,5 siedet. Ihre Dampfdichte ist 3,47. Sie riecht ähnlich, aber stärker als Essigsäurehydrat und ihr Dampf greift die Augen an. Giesst man einige Tropfen derselben in Wasser, so sinken sie darin zu Boden, und lösen sich erst nach längerer Berührung darin auf. Von Kalilauge wird sie augenblicklich unter Bildung von essigsaurem Kali gelöst.

812. *Essigsaure Salze*. Die neutralen Salze der Essigsäure haben die allgemeine Formel: $MO . C_4H_3O_3$. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich. Ausserdem bildet die Essigsäure mit einigen Basen (Bleioxyd, Kupferoxyd) basische Salze und mit Kali ein zweifach-saures Salz.

Das einfach-essigsaure Kali, $KO . C_4H_3O_3$, ist äusserst leicht in Wasser löslich, so dass es schwierig krystallisirt und an der Luft zerfliesst.

Das essigsaure Natron, $NaO . C_4H_3O_3 + 6 HO$, krystallisirt leicht in schief rhombischen Säulen, welche in 2,8 Thln. kaltem Wasser sich lösen.

Das einfach-essigsaure Bleioxyd (Bleizucker), $PbO \,.\, C_4H_3O_3 + 3\,HO$, wird im Grossen durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig dargestellt und krystallisirt in monoklinometrischen Prismen von anfangs süssem, später widrig metallischem Geschmack. Es löst sich in $1\frac{1}{2}$ Thl. kaltem Wasser und in 8 Thln. Alkohol.

Beim Kochen der wässerigen Lösung von 1 Thl. einfachsaurem Salz mit 0,6 Thln. Bleioxyd löst sich viel Oxyd auf, und es entsteht halb-essigsaures Bleioxyd, $2\,PbO \,.\, C_4H_3O_3$, welches durch Zusatz von Alkohol aus der Lösung gefällt werden kann. Bei Anwendung von überschüssigem Bleioxyd enthält die Lösung dagegen drittel-essigsaures Bleioxyd, $3\,PbO \,.\, C_4H_3O_3$. Man wendet diese stark alkalisch reagirende Lösung, welche man Bleiessig nennt, zur Darstellung von kohlensaurem Bleioxyd (581.) an.

Die Verbindungen der Essigsäure mit Bleioxyd haben in Gewerben, sowie in der Medicin vielfache Anwendung gefunden.

Essigsaures Kupferoxyd. Das einfach-essigsaure Kupferoxyd, $CuO \,.\, C_4H_3O_3 + HO$, der sogenannte destillirte Grünspan, wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure dargestellt, und krystallisirt in dunkelgrünen rhombischen Säulen. Der gewöhnliche Grünspan ist ein Gemenge von halb-essigsaurem Kupferoxyd ($2\,CuO \,.\, C_4H_3O_3 + 6\,HO$) und zweidrittel-essigsaurem Kupferoxyd ($3\,CuO \,.\, 2\,C_4H_3O_3 + 6\,HO$); er ist um so mehr blau gefärbt, je mehr er von ersterem Salz enthält. Der Grünspan wird im Grossen dargestellt, indem Kupferbleche bei Zutritt der Luft mit Essigsäure oder Weintrebern (in welchen bei Luftzutritt viel Essigsäure sich bildet) in Berührung gebracht werden, wobei das Kupfer Sauerstoff aufnimmt und sich bald mit einer dicken Schicht von Grünspan überzieht, die man abklopft.

Der Grünspan hat, besonders zur Darstellung grüner Farben, eine bedeutende Anwendung. Das Schweinfurter Grün ist ein Doppelsalz von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd, $3\,(CuO \,.\, AsO_3) + CuO \,.\, C_4H_3O_3$, was man durch Vermischen der kochenden Lösungen von gleichen Theilen arseniger Säure und krystallisirtem Grünspan darstellt.

813. Substitutionsproducte der Essigsäure. Die Essigsäure erleidet bei der Behandlung mit Chlorgas eine Verwandlung, indem ein Theil des Wasserstoffs derselben durch Chlor substituirt wird. Im zerstreuten Tageslicht verwandelt sie sich bei dem Einleiten von Chlorgas in Chloressigsäure,

$HO . C_4 H_2 ClO_3$ welche der Essigsäure in ihren Eigenschaften sehr gleicht. Bringt man dagegen in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche Essigsäurehydrat und setzt sie dem directen Sonnenlicht aus, so entsteht Trichloressigsäure, $HO . C_4 Cl_3 O_3$, welche in farblosen Rhomboëdern krystallisirt. Es ist eine starke Säure, die leicht in Wasser löslich ist, und mit den Basen lösliche Salze bildet. Durch Kaliumamalgam wird die Säure in ihrer Lösung wieder in gewöhnliche Essigsäure verwandelt:

$$C_4 Cl_3 O_3 + 3 HO + 6 K = KO . C_4 H_3 O_3 + 3 KCl + 2 KO.$$

814. Verwandlungen der Essigsäure. Leitet man die Essigsäure in Dampfform durch ein zum schwachen Glühen erhitztes Glasrohr, so zerfällt sie in Wasser, Kohlensäure und Aceton ($C_6 H_6 O_2$) nach der Gleichung:

$$2 (C_4 H_4 O_4) = 2 HO + 2 CO_2 + C_6 H_6 O_2.$$

Das Aceton wird leichter durch Erhitzen trockner essigsaurer Salze erhalten. Beim schwachen Glühen von essigsaurem Kalk entweicht Aceton, während kohlensaurer Kalk hinterbleibt: $2 (CaO . C_4 H_3 O_3) = C_6 H_6 O_2 + 2 (CaO . CO_2)$. Das Aceton ist eine farblose neutrale Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht, die bei 56° siedet. Es verbrennt mit wenig leuchtender Flamme wie Weingeist, und lässt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischen.

815. Weitere Verbindungen des Radicals der Essigsäure. In naher Beziehung zur Essigsäure steht der Aldehyd, $C_4 H_4 O_2$, das Chloracetyl, $C_4 H_3 O_2 Cl$, und das Acetamid, $C_4 H_5 NO_2$. Je nach der Zusammensetzung, die man dem Radical der Essigsäure beilegt, erhält die Zusammensetzung dieser Verbindungen einen anderen Ausdruck:

	Acetyl $C_4 H_3$.	Acetyl $C_4 H_3 O_2$.
Essigsäure . . .	$C_4 H_3 + O_3$	$C_4 H_3 O_2 + O,$
Aldehyd	$C_4 H_3 + O + HO$	$C_4 H_3 O_2 + H,$
Chloracetyl . . .	$C_4 H_3 + O_2 + Cl$	$C_4 H_3 O_2 + Cl,$
Acetamid	$C_4 H_3 + O_2 + NH_2$	$C_4 H_3 O_2 + NH_2.$

816. Der Aldehyd ist das erste Product bei der Oxydation des Alkohols; er entsteht ferner bei der trocknen Destillation vieler Stoffe, sowie bei der Oxydation von Milchsäure, Zucker und eiweissartiger Körper. Seine Bildung aus Alkohol geschieht nach der Gleichung:

$$C_4 H_6 O_2 + O_2 = C_4 H_4 O_2 + 2 HO.$$

Man stellt den Aldehyd durch Erhitzen einer Mischung von 2 Thln. Weingeist, 3 Thln. Schwefelsäurehydrat, 2 Thln. Wasser

und 3 Thln. Braunstein dar. Das in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage gesammelte Destillat wird mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt und im Wasserbad abdestillirt. Der Aldehyd geht hierbei über, ist aber noch mit verschiedenen gleichzeitig gebildeten Stoffen vermengt; er wird daher mit Aether vermischt und trocknes Ammoniakgas eingeleitet, womit er eine in Aether unlösliche Verbindung, Aldehyd-Ammoniak, $NH_3 . C_4H_4O_2$, bildet, welche sich in rhomboëdrischen Krystallen abscheidet. Beim Zersetzen von Aldehyd-Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure destillirt der Aldehyd als dünne wasserhelle Flüssigkeit, von erstickendem Geruch über. Das specif. Gewicht des Aldehyds ist: 0,801, er siedet bei 21°, mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether. Er zieht aus der Luft leicht Sauerstoff an, und verwandelt sich in Essigsäure, $C_4H_4O_2 + O_2 = C_4H_4O_4$. Erwärmt man die wässerige Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel. Der Aldehyd entzieht nämlich dem Silberoxyd den Sauerstoff und scheidet hierdurch das Silber metallisch ab. Diese Reaction ist charakteristisch für die Classe der Aldehyde (man kennt ausser dem, der Essigsäure zugehörigen Aldehyd, auch den Butyraldehyd, $C_8H_8O_2$, den Valerianaldehyd, $C_{10}H_{10}O_2$, den Oenanthyl-Aldehyd, $C_{14}H_{14}O_2$, und den Caprinaldehyd, $C_{20}H_{20}O_2$).

817. Das Chloracetyl, $C_4H_3O_2Cl$, bildet sich bei der Behandlung von Essigsäurehydrat mit Fünffach-Chlorphosphor, sowie beim Zusammenbringen von trocknem essigsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid. Man stellt es gewöhnlich auf letzterem Wege dar, und bringt das essigsaure Natron in eine mit gut gekühlter Vorlage versehene Retorte. Setzt man nun tropfenweise Phosphoroxychlorid zu, so findet eine heftige Einwirkung statt; die Masse erwärmt sich und das Chloracetyl destillirt über. Man reinigt es durch abermalige Destillation über etwas essigsaures Natron, und erhält es dadurch als farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht. Es siedet bei 55°; sein specif. Gewicht ist 1,125 bei 11°. Es riecht sehr stark, wie concentrirte Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure, und sein Dampf greift die Schleimhäute heftig an. In Wasser sinkt es anfangs unter, zersetzt sich aber schnell unter heftiger Wärmeentwickelung in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4H_3O_2Cl + 2HO = HCl + HO . C_4H_3O_3.$$

818. Acetamid, $C_4H_5NO_2$. Das Chloracetyl zersetzt sich mit Ammoniak in Acetamid und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4H_3O_2Cl + NH_3 = C_4H_5NO_2 + HCl.$$

Das Acetamid lässt sich auch durch Einwirkung von Ammoniak auf essigsaures Aethyloxyd darstellen. Bringt man zu essigsaurem Aethyloxyd wässeriges Ammoniak und lässt die Mischung einige Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen, so löst sich der Essigäther auf, und durch Eindampfen der Flüssigkeit erhält man das Acetamid in farblosen seideglänzenden Krystallen. Es entsteht hierbei gleichzeitig Alkohol nach der Gleichung:

$$C_4H_5O.C_4H_3O_3 + NH_3 = C_4H_6O_2 + C_4H_5NO_2.$$

Das Acetamid schmilzt bei 78° und siedet bei 221°. Es ist vollkommen neutral; Säuren und Alkalien zerlegen es beim Kochen in Essigsäure und Ammoniak, wobei 2 Aeq. Wasser aufgenommen werden:

$$C_4H_5NO_2 + 2HO = C_4H_4O_4 + NH_3.$$

819. Erhitzt man Acetamid mit wasserfreier Phosphorsäure, so verwandelt es sich unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser in Acetonitril, C_4H_3N, welches überdestillirt und durch Abkühlen als farblose Flüssigkeit erhalten wird. Es siedet bei 77° und mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien verwandelt es sich unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Essigsäure und Ammoniak:

$$C_4H_3N + 4HO = C_4H_4O_4 + NH_3.$$

Das Acetonitril ist identisch mit dem Cyanmethyl, welches durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit Cyankalium bereitet wurde.

820. Chloral (Aldehyd der Trichloressigsäure), $C_4Cl_3HO_2$. Das Chloral entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol, Stärkmehl oder Zucker. Man stellt es am leichtesten durch Einleiten von trocknem Chlorgas in wasserfreien Alkohol dar. Es entsteht hierbei eine grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4H_6O_2 + 8Cl = C_4Cl_3HO_2 + 5HCl.$$

Nach längerem Einleiten von Chlorgas schüttelt man die Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure und destillirt. Das Chloral geht als farbloses dünnes Oel von 1,502 specif. Gewicht über; es siedet bei 94° und die Dämpfe greifen die Augen heftig an. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt sich das Chloral in eine feste porcellanartige Masse, die dem Chloral isomer ist und beim Erhitzen auf 180° wieder in

gewöhnliches Chloral verwandelt wird. Durch Kochen von Chloral mit Salpetersäure wird es in Trichloressigsäure übergeführt:

$$C_4Cl_3HO_2 + O_2 = HO \,.\, C_4Cl_3O_3.$$

Das Chloral steht daher zu der Trichloressigsäure in demselben Verhältniss wie der Aldehyd zur Essigsäure.

Buttersäure: $HO \,.\, C_8H_7O_3$.

821. Die Buttersäure findet sich neben mehreren anderen fetten Säuren, mit Glycerin verbunden, in der Butter; ferner im freien Zustande im Johannisbrod. Sie entsteht bei verschiedenen Gährungsprocessen aus Zucker oder milchsauren Salzen, und findet sich daher im Sauerkraut, Gurken u. s. w.; sie bildet sich ferner bei dem Faulen der eiweissartigen Stoffe und des Leims, sowie bei der Oxydation des Butylalkohols.

Man stellt die Buttersäure am besten aus Zucker dar, indem man denselben mit fein zertheiltem kohlensaurem Kalk (Kreide), faulendem Käse und Wasser, bei einer Temperatur von 30—35°, einige Wochen lang stehen lässt. Die Masse gesteht anfangs zu milchsaurem Kalk, wird aber bald flüssig und geht hierauf unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlensäure in buttersauren Kalk über. Der buttersaure Kalk wird durch Zersetzen mit kohlensaurem Natron in buttersaures Natron verwandelt, dieses stark eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Buttersäure scheidet sich hierbei als ölige Schicht über der wässerigen Flüssigkeit ab; man nimmt diese ab und reinigt sie durch Destillation.

Die Buttersäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit von durchdringendem, der Essigsäure ähnlichem Geruch; bei Gegenwart von Ammoniak wird der Geruch widrig, schweissartig. Ihr specif. Gewicht ist 0,988 bei 15°; sie siedet bei 157°. Sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wird aber aus der Lösung durch Schwefelsäure oder Alkalisalze als ölartige Schicht abgeschieden.

Die buttersauren Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes leicht in Wasser löslich; die Alkalisalze sind zerfliesslich, nicht krystallisirbar, von seifenartigem Ansehen.

Man kennt alle die Verbindungen des Radicals der Buttersäure, welche den bei der Essigsäure angeführten Verbindungen entsprechen.

Baldriansäure: $HO \,.\, C_{10}H_9O_3$.

822. Die Baldriansäure kommt in der Baldrianwurzel (*Vale-*

riana officinalis) fertig gebildet vor, sowie in dem Fett des Delphins mit Glycerin verbunden. Sie entsteht bei der Fäulniss thierischer Stoffe und ist daher ein Bestandtheil des Käses; sie bildet sich ferner bei der Oxydation des Amylalkohols (871.).

Zur Darstellung der Baldriansäure destillirt man eine Mischung von Fuselöl und zweifach-chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure, wobei mit dem Wasser Oeltropfen übergehen, neutralisirt das Destillat mit Kali, dampft ein und zersetzt den Rückstand mit Schwefelsäure. Die Baldriansäure scheidet sich hierbei als ölartige Schicht in Verbindung mit Wasser ab: $HO . C_{10}H_9O_3 + HO$. Durch Zusammenbringen mit wasserfreiem Chlorcalcium wird ihr das Wasser entzogen, und beim Erhitzen destillirt Baldriansäurehydrat, $HO . C_{10}H_9O_3$, über.

Die Baldriansäure ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruch nach Baldrianwurzel, ihr specif. Gewicht ist 0,937 bei 17°. Sie siedet bei 176°, und löst sich in 30 Thln. Wasser bei 12°.

Die baldriansauren Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes und Zinksalzes leicht löslich, und die meisten krystallisiren schwer.

Caprinsäure: $HO . C_{20}H_{19}O_3$.

823. Das letzte Glied in dieser Abtheilung, die Caprinsäure, kommt neben Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure in der Butter vor; sie ist ferner ein Bestandtheil des Cocusnussöls und bildet sich bei der Oxydation des Rautenöls mit Salpetersäure.

Man verseift diese Fette mit Kali, zersetzt die Seife mit Schwefelsäure und destillirt die mit Wasser flüchtigen Säuren ab; löst man diese in Ammoniak auf und versetzt die Lösung mit Chlorbarium, so scheidet sich der caprinsaure Baryt ab, während die anderen leicht löslichen Barytsalze gelöst bleiben. Der caprinsaure Baryt wird durch wiederholte Krystallisationen gereinigt und mit Säuren zersetzt.

Die Caprinsäure ist eine weiche, fettartig sich anfühlende Masse, welche bei 30° ganz flüssig ist und einen schwachen Bocksgeruch besitzt. Sie löst sich in kochendem Wasser merklich auf, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder ab. In Alkohol und in Aether ist sie sehr leicht löslich.

Das Barytsalz dieser Säure ist schwerer löslich als die Barytsalze aller vorhergehenden Säuren, und scheidet sich daher bei der Krystallisation einer Mischung derselben zuerst in feinen, fettglänzenden Nadeln ab.

II. Abtheilung.

Feste fette Säuren.

824. Während von den vorhergehenden Säuren der homologen Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ alle Glieder bekannt sind, kennt man von den folgenden Gliedern dieser Reihe (mit Ausnahme der Cerotinsäure) nur diejenigen, welche C_{4n} enthalten. Es sind bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bis 30° sämmtlich feste Körper, welche alle unter 100° zu ölartigen Flüssigkeiten schmelzen. Bei weiterem Erhitzen verflüchtigen sie sich unzersetzt, aber ihr Siedepunkt liegt schon so hoch, dass man gut thut, sie in dem (Fig. 177) dargestellten Apparate im luftleeren Raum zu destilliren. In Wasser sind sie unlöslich und verflüchtigen sich beim Kochen des Wassers nicht oder sehr wenig mit den Wasserdämpfen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, und krystallisiren beim Erkalten der gesättigten Lösung. Sie röthen Lackmuspapier schwach und treiben beim Erwärmen die Kohlensäure aus deren Salzen aus. Die meisten Salze dieser Säuren sind in Wasser unlöslich, und nur die Alkalisalze, welche einen Hauptbestandtheil der Seifen ausmachen, sind in Wasser löslich. Diese Säuren sind fast ausschliesslich Bestandtheile der Fette, worin sie neben Oelsäure mit Glycerin in gepaarter Verbindung enthalten sind.

Die Fette enthalten gewöhnlich verschiedene dieser Säuren gleichzeitig, und da sie sehr ähnliche Eigenschaften zeigen, so kann man sie nur schwierig von einander trennen. Ausser durch ihre Zusammensetzung und ihr Aequivalent unterscheiden sich diese Säuren hauptsächlich durch ihre Schmelzpunkte, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass häufig ein Gemenge verschiedener Säuren dieser Reihe leichter schmilzt, als die leichtschmelzbarste Säure des Gemenges. Dieselbe Erscheinung haben wir schon früher (251.) bei den Legirungen der Metalle beobachtet.

Wir werden von diesen Säuren die Margarinsäure, Stearinsäure, und Cerotinsäure näher beschreiben.

Margarinsäure: $HO . C_{32}H_{31}O_3$.

825. Die Margarinsäure, auch Palmitinsäure genannt, ist eine der verbreitetsten fetten Säuren, sie findet sich fast in allen Fetten des Thier- und Pflanzenreiches. Zur Darstellung der Säure werden die in der Kälte aus Pflanzenölen abgeschiedenen

festen Massen, oder Talgarten, mit Kali verseift, die Seife aus Alkohol krystallisirt und mit einer Säure zersetzt.

Am besten wendet man hierzu Olivenöl an, weil dieses keine bemerkliche Menge von Stearinsäure enthält. Die abgeschiedene Säure wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Margarinsäure stellt perlmutterglänzende Blättchen dar, welche bei 62° schmelzen.

Von den margarinsauren Salzen sind nur die der Alkalien in reinem Wasser löslich; sie sind aber unlöslich in Kochsalzlösung oder in Kalilauge. Die wässerige Lösung schäumt und scheidet beim Verdünnen mit mehr Wasser zweifach-margarinsaures Alkali aus, wodurch 1 Aeq. Alkali frei wird, welches in dem Wasser gelöst bleibt. Die Alkalisalze sind auch in Alkohol löslich, aber unlöslich in Aether. Die Salze der übrigen Metalloxyde sind in Wasser unlöslich.

Stearinsäure: $HO \,\dot{.}\, C_{36}H_{35}O_3$.

826. Die Stearinsäure, auch Talgsäure genannt, kommt häufig mit der Margarinsäure in den Talgarten vor. Zu ihrer Darstellung wendet man gewöhnlich Hammelstalgseife an, löst sie in 6 Thln. warmem Wasser, und versetzt diese Lösung mit 40 bis 50 Thln. kaltem Wasser, wodurch sich zweifach margarinsaures und stearinsaures Kali in perlmutterglänzenden Schuppen abscheiden. Der Absatz wird in siedendem Weingeist gelöst, woraus das zweifach-talgsaure Kali, welches schwerer löslich ist, zuerst auskrystallisirt. Es wird hierauf durch eine Säure zersetzt.

Die Talgsäure krystallisirt aus Alkohol in fast silberglänzenden Blättchen, welche bei 70° schmelzen. Mit Ausnahme dieses hohen Schmelzpunktes und der geringeren Löslichkeit in verdünntem Weingeist, unterscheidet sich diese Säure nur wenig von der Margarinsäure. Ein Gemenge gleicher Theile von Margarinsäure und Talgsäure besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt als reine Margarinsäure (58°).

Die gewöhnlichen Stearinkerzen sind ein Gemenge dieser beiden Säuren. Zu ihrer Darstellung verseift man harte Talgsorten mit Kalkhydrat und wenig Wasser, zersetzt die unlösliche Kalkseife mit Schwefelsäure, und presst die ausgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure, anfangs in der Kälte, zuletzt bei 30 bis 40° stark aus, wodurch die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oelsäure von den festen Säuren getrennt wird. Das beim Auspressen hinterbleibende Ge-

menge von Margarinsäure und Stearinsäure wird, mit etwas Wachs versetzt, in die Formen der Kerzen gegossen.

Die stearinsauren Salze gleichen den margarinsauren.

Cerotinsäure: $HO \cdot C_{54}H_{53}O_3$.

827. Diese Säure kommt im freien Zustande im Bienenwachs vor, und ist ferner ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Man gewinnt sie aus dem Bienenwachs durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Weingeist, wobei sie sich beim Erkalten aus der Lösung abscheidet. Der Absatz wird in kochendem Alkohol gelöst, und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt; es bildet sich unlösliches cerotinsaures Bleioxyd, welches man durch Behandlung mit Alkohol und Aether von beigemengten Stoffen reinigt, und zuletzt mit starker Essigsäure zersetzt.

Die Cerotinsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern; sie schmilzt bei 79° und erstarrt krystallinisch.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_{2n}H_{2(n-1)}O_4$.

828. Diese Gruppe von homologen Säuren steht mit den vorhergehenden in der nächsten Beziehung. Sie enthalten alle 1 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser, so dass ihre rationelle Formel $HO \cdot C_{2n}H_{2n-3}O_3$ geschrieben wird.

Man kennt folgende hierher gehörige Glieder:

Akronsäure	$HO \cdot C_6H_3O_3$,
Angelikasäure	$HO \cdot C_{10}H_7O_3$,
Damalursäure	$HO \cdot C_{14}H_{11}O_3$,
Campholsäure	$HO \cdot C_{20}H_{17}O_3$,
Physetölsäure	$HO \cdot C_{32}H_{29}O_3$,
Oelsäure	$HO \cdot C_{36}H_{33}O_3$,
Döglingsäure	$HO \cdot C_{38}H_{35}O_3$,
Erucasäure	$HO \cdot C_{44}H_{41}O_3$.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat spalten sie sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Essigsäure und eine Säure der vorhergehenden Reihe, welche 4 Aeq. Kohlenstoff weniger enthält. Die Oelsäure zerlegt sich z. B. mit Kalihydrat in Essigsäure und Margarinsäure nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{34}O_4 + 4HO = C_4H_4O_4 + C_{32}H_{32}O_4 + 2H.$$

Die vier letzten der angeführten Säuren kommen in den

Fetten vor; ihre Salze haben viel Aehnlichkeit mit den Salzen der fetten Säuren.

Wir werden nur die Oelsäure genauer beschreiben.

Oelsäure: $HO . C_{36}H_{33}O_3$.

829. Die Oelsäure, auch Oleïnsäure genannt, kommt in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreichs, an Glycerin gebunden, vor. Durch Kochen dieser Oele, wozu Mandelöl besonders sich eignet, mit verdünnter Kalilauge erhält man daraus ein Gemenge der Kalisalze von Oelsäure und der fetten Säuren, welches man, in Wasser gelöst, durch Bleizuckerlösung fällt. Die sich abscheidenden Bleisalze werden getrocknet und mit Aether behandelt, worin das ölsaure Bleioxyd allein löslich ist. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das ölsaure Bleioxyd zurück und liefert, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, freie Oelsäure.

In reinerem Zustande erhält man die Oelsäure, wenn man rohe Oelsäure (z. B. die bei der Stearinkerzenfabrikation (826.) abfallende Säure) mit überschüssigem Ammoniak vermischt, durch Chlorbarium fällt und den niederfallenden ölsauren Baryt mit kochendem Alkohol behandelt, worin er sich löst und beim Erkalten wieder in Krystallen ausscheidet. Der ölsaure Baryt wird durch Weinsäure zerlegt.

Die reine Oelsäure krystallisirt bei $+ 4^0$ in Blättchen, ähnlich der Talgsäure, ist aber bei $+ 14^0$ eine wasserhelle Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack, welche Lackmus nicht röthet. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern sie zerfällt beim Erhitzen in verschiedene Producte, worunter besonders die Fettsäure oder Brenzölsäure, $2HO . C_{20}H_{16}O_6$, zu erwähnen ist.

Beim Stehen an der Luft zieht die Oelsäure rasch Sauerstoff an und verwandelt sich in eine gelbe, ölartige Säure von stark saurer Reaction.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten der Oelsäure gegen salpeterige Säure. Leitet man durch Oelsäure salpeterige Säure, so erstarrt sie vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche eine in farblosen Blättern krystallisirende neue Säure, Elaïdinsäure, $HO . C_{36}H_{33}O_3$, darstellt, die der Oelsäure isomer ist. Die Elaïdinsäure schmilzt erst bei 45^0 und lässt sich unzersetzt destilliren. Sie erleidet an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Es ist dies ein merkwürdiges Beispiel

von Isomerie. Die Wirkung der salpeterigen Säure hierbei ist noch nicht vollständig erklärt.

Die ölsauren Salze gleichen den Salzen der fetten Säuren; wie bei diesen sind die Alkalisalze entweder einfach- oder zweifach-sauer.

830. Die Gemenge von ölsauren, margarinsauren, und talgsauren Salzen (besonders Alkali- und Bleioxydsalze), welche man durch Behandlung der Fette mit Basen erhält, sind für die Gewerbe sehr wichtig.

Die gewöhnlichen Seifen sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze dieser Säuren. Die harten Seifen enthalten Natron, die weichen Seifen oder Schmierseifen Kali; sie sind ferner um so härter, je mehr sie Margarinsäure oder Stearinsäure, und um so weicher, je mehr sie Oelsäure enthalten. Zu ihrer Bereitung werden die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gekocht, wodurch das Fett eine Zersetzung in fette Säuren und Glycerin (872.) erleidet, welche beide in dem Alkali sich lösen. Die Lösung wird (im Falle Kali angewendet wurde) entweder eingedampft, und der Rückstand als Schmierseife in den Handel gebracht, oder mit Kochsalz versetzt, wodurch die in Salzlösungen unlösliche Seife sich abscheidet. Hatte man Kali zum Verseifen gebraucht, so setzen sich die Kaliseifen mit dem Chlornatrium in Natronseifen und Chlorkalium um.

Die in der Heilkunde häufig angewendeten Pflaster sind Gemenge der Bleioxydsalze derselben Säuren, welche in den Seifen enthalten sind. Sie werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser bereitet, wobei die Fette ebenfalls in fette Säuren, Oelsäure und Glycerin zerfallen; die ersten vereinigen sich mit dem Bleioxyd zu einer unlöslichen Verbindung, dem Pflaster, welches in der Wärme weich und knetbar ist, und das Glycerin bleibt in dem Wasser gelöst (872.).

831. Die trocknenden Oele (wie Leinöl, Mohnöl u. s. w.), welche an der Luft sich unter Aufnahme von Sauerstoff verharzen, enthalten eine der Oelsäure ähnliche Säure, in Verbindung mit Glycerin, welche man noch wenig kennt. Sie wird durch salpeterige Säure nicht in Elaïdinsäure verwandelt, sondern bleibt flüssig.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_{2n} H_{2(n-4)} O_4$.

833. Diese homologen Säuren sind feste, krystallisirbare Körper, welche beim Erwärmen schmelzen und ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, und sind in Alkohol, sowie in Aether löslich. Sie enthalten 1 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser, weshalb ihre Formel gewöhnlich: $HO . C_{2n} H_{2n-9} O_3$ geschrieben wird.

Es gehören hierher:

Benzoësäure $HO . C_{14} H_5 O_3$,
Toluylsäure $HO . C_{16} H_7 O_3$,
Cuminsäure $HO . C_{20} H_{11} O_3$.

Benzoësäure: $HO . C_{14} H_5 O_3$.

834. Die Benzoësäure kommt im Benzoëharz und anderen Harzen fertig gebildet vor; sie entsteht aus dem Bittermandelöl durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, sowie aus der Hippursäure bei der Behandlung derselben mit Säuren oder Alkalien.

Gewöhnlich stellt man sie durch Sublimation aus dem Benzoëharz dar; man bringt es in einen eisernen Topf, spannt über die Oeffnung desselben ein Fliesspapier, und stellt einen Kegel von dickem Papier darüber, den man rings um den Rand des Topfes festbindet. Beim Erhitzen im Sandbad gehen die Dämpfe der Säure durch das Fliesspapier und verdichten sich in dem Hut, so dass man nach Abnahme desselben ihn mit einer Masse glänzender Krystalle erfüllt findet.

Man kann die Benzoësäure auch auf nassem Wege aus dem Benzoëharz darstellen. Zu diesem Zwecke kocht man das gepulverte Harz mit Kalkmilch, wobei benzoësaurer Kalk sich löst, und fällt durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der filtrirten Lösung die Benzoësäure.

Die Benzoësäure schmilzt bei 120°, siedet bei 139°, sublimirt aber schon bei weit niederer Temperatur.

Die Benzoësäure gehört zu den schwächeren organischen Säuren; ihre Salze sind nach der allgemeinen Formel: $MO . C_{14} H_5 O_3$, zusammengesetzt. Sie sind meistens in Wasser und auch in Alkohol löslich.

835. Die Chemiker betrachten die Benzoësäure gewöhnlich als die Sauerstoffverbindung eines zusammengesetzten Radicals,

welches sie Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, nennen, wonach die rationelle Formel der wasserfreien Benzoësäure: $O . (C_{14}H_5O_2)$ geschrieben wird. Man kennt noch andere Verbindungen desselben Radicals, nämlich:

Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) . $H . (C_{14}H_5O_2)$,
Chlorbenzoyl $Cl . (C_{14}H_5O_2)$,
Brombenzoyl $Br . (C_{14}H_5O_2)$,
Jodbenzoyl $J . (C_{14}H_5O_2)$,
Cyanbenzoyl $Cy . (C_{14}H_5O_2)$,
Amidbenzoyl (Benzamid) $NH_2 . (C_{14}H_5O_2)$,
Schwefelbenzoyl $S . (C_{14}H_5O_2)$.

Alle diese verschiedenen Benzoylverbindungen lassen sich aus dem Bittermandelöl darstellen, weshalb wir dieses hier beschreiben wollen.

Bittermandelöl: $C_{14}H_6O_2$.

836. Das Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) wird durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, gemengt mit Cyanwasserstoffsäure, erhalten, und scheidet sich hierbei aus dem übergehenden Wasser als eine schwere Oelschicht am Boden der Vorlage ab. Das Wasser selbst enthält eine gewisse Menge des Oels gelöst. Um es von der Cyanwasserstoffsäure zu befreien, vermischt man es mit Kalkhydrat und einer Lösung von Einfach-Chloreisen, schüttelt, und nimmt das Oel mit einer Pipette aus der Flüssigkeit.

Das reine Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von 1,043 specif. Gewicht; es zeigt den bekannten Geruch der bitteren Mandeln, schmeckt brennend, ist aber nicht giftig (das rohe Bittermandelöl ist wegen seines Gehalts an Blausäure sehr giftig). Es siedet bei 180°, destillirt aber mit Wasserdämpfen leicht. Es löst sich in 30 Thln. Wasser und mischt sich mit Alkohol oder Aether in jedem Verhältniss.

In Berührung mit Sauerstoffgas verwandelt es sich unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Benzoësäure; durch die Einwirkung von trocknem Chlorgas erhält man daraus:

Chlorbenzoyl: $C_{14}H_5O_2Cl$.

837. Das Chlorbenzoyl lässt sich ausser durch Behandlung von Bittermandelöl mit Chlorgas, auch durch Vermischen von Benzoësäurehydrat und Fünffach-Chlorphosphor darstellen. Es entweicht hierbei zuerst Chlorwasserstoffsäure und beim Erwärmen geht anfangs Phosphoroxychlorid über; der Siedepunkt steigt

hierbei allmälig, und sobald derselbe 196° beträgt, wechselt man die Vorlage und fängt das hierbei übergehende Chlorbenzoyl für sich auf.

Das Chlorbenzoyl ist eine farblose Flüssigkeit von 1,25 specif. Gewicht, die bei 196° siedet. Es entwickelt durchdringende die Augen angreifende Dämpfe. In Wasser sinkt es zu Boden, zersetzt sich aber damit bald in Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_{14}H_5O_2Cl + 2\,HO = HO\,.\,C_{14}H_5O_3 + HCl.$$

Das Chlorbenzoyl zersetzt sich mit den meisten Metallverbindungen in der Weise, dass das Chlor mit dem Metall in Verbindung tritt, während das Benzoyl die Stelle des Metalls einnimmt. Mit Bromkalium, Jodkalium, Schwefelkalium oder Cyanquecksilber erhält man Brombenzoyl, Jodbenzoyl, Schwefelbenzoyl, oder Cyanbenzoyl; z. B.:

$$C_{14}H_5O_2Cl + KJ = C_{14}H_5O_2J + KCl.$$

Wasserfreie Benzoësäure: $C_{14}H_5O_3$.

838. Erwärmt man Chlorbenzoyl mit benzoësaurem Kali, so entsteht Chlorkalium und wasserfreie Benzoësäure: $C_{14}H_5O_2Cl + KO\,.\,C_{14}H_5O_3 = KCl + 2\,(C_{14}H_5O_3)$. Durch Behandeln der erkalteten Masse mit kaltem Wasser zieht man das Chlorkalium aus, und krystallisirt die hinterbleibende Benzoësäure aus warmem Alkohol um. Sie krystallisirt beim Erkalten in farblosen schiefen Prismen aus der Lösung. In Wasser ist sie unlöslich; in Alkohol und Aether löst sie sich zu vollkommen neutralen Flüssigkeiten. Sie schmilzt bei 43° und destillirt ohne Zersetzung bei 310°. Durch kochendes Wasser wird sie allmälig in Benzoësäurehydrat verwandelt.

Benzoë-Essigsäure: $C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_3$.

839. Die Benzoë-Essigsäure lässt sich durch Behandlung von essigsaurem Kali mit Chlorbenzoyl oder von benzoësaurem Kali mit Chloracetyl darstellen:

$$C_{14}H_5O_3 + KO + C_4H_3O_2Cl = KCl + C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_3.$$

Die Einwirkung ist hierbei sehr heftig und es entsteht eine syrupartige Masse, die nach dem Erkalten mit kaltem Wasser behandelt wird, um das Chlorkalium zu entfernen. Die wasserfreie Benzoë-Essigsäure hinterbleibt als ein schweres, neutral reagirendes Oel. Durch kochendes Wasser wird sie langsam in Benzoësäurehydrat und Essigsäurehydrat verwandelt.

840. Die Benzoësäure liefert noch viele andere Verwand-

lungsproducte; man kann in derselben 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor oder Untersalpetersäure substituiren, wodurch neue der Benzoësäure übrigens ähnliche Säuren entstehen.

Durch Zerlegung des Radicals der Benzoësäure entsteht zunächst das Radical Phenyl, $C_{12}H_5$. Am leichtesten erhält man aus ihr den Phenylwasserstoff, $C_{12}H_5 + H$, oder das

Benzol: $C_{12}H_6$.

841. Erhitzt man Benzoësäure mit ihrem dreifachen Gewicht Kalkhydrat, so destillirt das Benzol (Benzin) (790.) als eine farblose Flüssigkeit über, welche bei 0° fest wird und bei 80° siedet. Ihr specif. Gewicht ist 0,85. Das Benzol findet sich auch unter den Producten der bei schwacher Glühhitze bewirkten Zersetzung der Fette und der Steinkohlen. Der Wasserstoff des Benzols lässt sich zum Theil durch andere Stoffe vertreten; man kennt das Trichlorbenzol, $C_{12}{}^{H_3}_{Cl_3}$; mit wasserfreier Schwefelsäure erhält man Sulfobenzid, $C_{12}{}^{H_5}_{SO_2}$ (782.), mit Salpetersäure: Nitrobenzol, $C_{12}{}^{H_5}_{NO_4}$. Letzteres ist eine ölartige Flüssigkeit, von süssem Geschmack und bittermandelartigem Geruch, die in der Parfümerie unter dem Namen *Essence de Mirban* Anwendung gefunden hat.

Phenylsäure: $C_{12}H_6O_2$.

842. Die Phensäure, $HO . C_{12}H_5O$, auch Phenylsäure genannt, weil man in ihr das Radical Phenyl, $C_{12}H_5$, annimmt, ist eine der schwächsten Säuren, und von den meisten anderen organischen Säuren dadurch unterschieden, dass sie im Hydratzustande nur 2 Aeq. Sauerstoff enthält. Sie entsteht bei der trocknen Destillation verschiedener Stoffe (z. B. von Salicin mit Kalk) und kommt jetzt im Handel unter dem falschen Namen Kreosot vor.

Man gewinnt die Phensäure gewöhnlich aus den bei der Leuchtgasbereitung abfallenden Brandölen. Man vermischt diese mit Kali und destillirt die nicht sauren Oele ab. Der Rückstand wird mit Säuren zerlegt, und die Phensäure durch Destillation erhalten.

Die Phensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von 1,065 specif. Gewicht, erstarrt aber bei + 8° in langen, weissen Krystallnadeln, die erst bei 34° schmelzen und

bei 187° sieden. Sie besitzt einen dem Kreosot ähnlichen Geruch, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit den Alkalien verbindet sie sich zu krystallisirbaren Salzen, treibt aber die Kohlensäure nicht aus ihren Salzen aus. Sie coagulirt Eiweiss und geht damit eine der Fäulniss nicht fähige Verbindung ein. Mit Chlorwasserstoffsäure getränktes Tannenholz färbt sie blau. Die Phensäure liefert mit Chlor, Brom und Salpetersäure eine Reihe von Substitutionsproducten (778.), welche den Charakter von Säuren in weit höherem Maasse als sie selbst besitzen.

Mehrbasische Säuren.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_{2n} H_{2n-2} O_8$.

843. Die homologen Säuren der Reihe, welche durch obige Formel sich darstellen lässt, enthalten sämmtlich 2 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser, so dass ihre rationelle Formel $2 HO . C_{2n} H_{2n-4} O_6$ geschrieben wird. Sie zeigen grosse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften, und entstehen (mit Ausnahme der Fettsäure) gemeinschaftlich aus Oelsäure und den meisten Fetten bei der Behandlung mit Salpetersäure, wobei sie, weil sie erst in hoher Temperatur flüchtig sind, in der Retorte, in welcher man die Oxydation mit Salpetersäure vornimmt, zurückbleiben, während die gleichzeitig entstehenden flüchtigen, fetten Säuren (807.) überdestilliren. Einzelne Säuren dieser Reihe lassen sich aus verschiedenen anderen organischen Stoffen gewinnen.

Diese Säuren sind sämmtlich krystallisirbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich; beim Erwärmen schmelzen sie erst über 100°, und verflüchtigen sich in höherer Temperatur in erstickenden Dämpfen. Sie sublimiren hierbei theils ohne Veränderung, theils unter Verlust von 2 Aeq. Wasser, welches sie beim Zusammenkommen mit Wasser wieder aufnehmen.

Man kennt folgende Glieder dieser Reihe *):

*) Die Oxalsäure, $HO . C_2 O_3$, gehört, wenn man sie als zweibasische Säure betrachtet, $2 HO . C_4 O_6$, derselben Reihe an.

Bernsteinsäure	$2HO . C_8H_4O_6$,
Brenzweinsäure (Lipinsäure) .	$2HO . C_{10}H_6O_6$,
Adipinsäure	$2HO . C_{12}H_8O_6$,
Pimelinsäure	$2HO . C_{14}H_{10}O_6$,
Korksäure	$2HO . C_{16}H_{12}O_6$,
Fettsäure (Brenzölsäure) . . .	$2HO . C_{20}H_{16}O_6$.

Wir werden nur ein Glied dieser Reihe näher beschreiben, nämlich die

Bernsteinsäure: $2HO . C_8H_4O_6$.

844. Diese Säure findet sich im Bernstein, dem Wermuth und zuweilen im thierischen Körper fertig gebildet; sie entsteht bei der Gährung mancher organischen Säuren, z. B. der Aepfelsäure, sowie bei der Oxydation der fetten Säuren, selbst der Buttersäure.

Man stellt sie entweder durch Erhitzen von Bernstein in eisernen Retorten dar, wobei sie sich verflüchtigt und durch Abdampfen des Destillats in gelb gefärbten Krystallen erhalten wird, welche durch Behandlung mit Salpetersäure entfärbt werden; oder man gewinnt sie durch Gährung des äpfelsauren Kalkes. Aepfelsaurer Kalk wird mit Wasser und faulem Käse drei Tage lang bei 30 bis 40° stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk verwandelt, welches durch Schwefelsäure in der Wärme zersetzt wird. Die Bernsteinsäure löst sich auf und wird durch Abdampfen in Krystallen gewonnen.

Diese Krystalle sind farblose, rechtwinklige Prismen, in 25 Thln. kaltem und 3 Thln. kochendem Wasser löslich. Sie sublimiren beim Erhitzen auf 120 bis 130° unter Verlust von Wasser und gehen bei wiederholter Destillation vollständig in wasserfreie Bernsteinsäure über.

Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 180° und siedet bei 235°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 145° und siedet bei 250°.

Die Bernsteinsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen: einfachsaure Salze, $2MO . C_8H_4O_6$, und zweifachsaure Salze, $MO . HO . C_8H_4O_6$. Die Salze der Alkalien lösen sich leicht in Wasser, die der Erdalkalien sind schwer löslich.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_n H_n O_{12}$.

845. Man kennt von dieser Reihe homologer Säuren bis jetzt nur wenige Glieder; sie enthalten 2 Aeq. basisches Wasser, welches ihnen in der Wärme entzogen werden kann.

Es sind bei gewöhnlicher Temperatur meist syrupartige Flüssigkeiten, welche sich in jedem Verhältniss in Wasser lösen.

Es gehören hierher:

Glycolsäure . . . $2HO . C_8H_6O_{10}$,
Milchsäure . . . $2HO . C_{12}H_{10}O_{10}$,
Leucinsäure . . . $2HO . C_{24}H_{22}O_{10}$.

Genauer untersucht ist nur die

Milchsäure: $2HO . C_{12}H_{10}O_{10}$.

846. Diese Säure findet sich in der Flüssigkeit der thierischen Muskeln, im Magensaft und in der sauren Milch; sie entsteht bei der Gährung des Zuckers unter gewissen Umständen.

In reichlicher Menge lässt sich die Milchsäure aus Zucker darstellen, indem man denselben mit faulem Käse, geschlämmter Kreide und Wasser bei 30 bis 35° einige Tage stehen lässt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei zu einer festen Masse von milchsaurem Kalk, den man auspresst, aus kochendem Wasser umkrystallisirt und zuletzt durch Schwefelsäure zerlegt. Die freie Milchsäure sättigt man mit Zinkoxyd, und erhält hierdurch schwer lösliches milchsaures Zinkoxyd, welches bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff freie Milchsäure liefert. Die in Wasser gelöste Milchsäure wird durch Abdampfen für sich erhalten.

Die Milchsäure ist eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit von stark saurem Geschmack; specif. Gewicht = 1,215. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss auf. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich nur zum kleinsten Theil und verwandelt sich bei 130° in eine feste, weisse Masse von wasserfreier Milchsäure, $C_{12}H_{10}O_{10}$, welche, mit Wasser zusammengebracht, allmälig wieder in Milchsäurehydrat übergeht.

Die milchsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, am schwersten löslich ist das Zinkoxydsalz. Die in der Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure liefert Salze, welche in ihren Eigenschaften verschieden sind von denen der aus Zucker dargestellten Säure, so dass beide Säuren als isomere Modificationen betrachtet werden müssen.

Einzeln stehende organische Säuren.

847. Wir werden nun noch drei stickstofffreie organische Säuren beschreiben, welche isolirt dastehen, und deren homologe Säuren man noch nicht kennt. Zwei von diesen Säuren, die Aepfelsäure und die Weinsäure, sind zweibasische Säuren; sie sättigen also in einem Molekül 2 Aeq. Basis.

Aepfelsäure: $C_8H_6O_{10}$.

848. Die Aepfelsäure, deren rationelle Formel $2HO . C_8H_4O_8$ geschrieben wird, kommt in vielen Pflanzen, namentlich in sauren Aepfeln, den Stachelbeeren, den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) u. s. w. vor.

Man stellt sie aus dem Vogelbeersaft dar; man neutralisirt denselben sorgfältig mit Kalk, und erhitzt ihn zum Kochen, wodurch der neutrale äpfelsaure Kalk sich abscheidet. Dieses Kalksalz trägt man in verdünnte Salpetersäure, und erhält beim Erkalten sauren äpfelsauren Kalk in grossen Krystallen, welche wieder gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt werden. Das äpfelsaure Bleioxyd wird endlich mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die in Wasser gelöste Aepfelsäure durch Abdampfen erhalten.

Die Aepfelsäure krystallisirt schwierig in blumenkohlartigen Massen; sie ist in Wasser und Alkohol löslich, schmeckt stark sauer. Beim Erhitzen wird sie zersetzt.

Die Aepfelsäure bildet mit den Basen sehr verschiedenartige Salze, hauptsächlich aber neutrale Salze: $2MO . C_8H_4O_8$, in welchen die 2 Aeq. Wasser der Säure durch 2 Aeq. Metalloxyd ersetzt sind, und zweifach-saure Salze: $MO . HO . C_8H_4O_8$, worin nur 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten ist.

Die Aepfelsäure verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Fumarsäurehydrat, $2HO . C_8H_2O_6$; dieselbe Säure findet sich in der Natur in verschiedenen Pflanzen (*Fumaria officinalis*, *Glaucium* und dem isländischen Moos). Diese Säure krystallisirt in glimmerartigen Schuppen und ist in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen auf 200° verflüchtigt sie sich, verwandelt sich aber dabei ohne Veränderung der Zusammensetzung in Maleïnsäure, die in Wasser leicht löslich ist.

Weinsäure: $C_8H_6O_{12}$.

849. Die Weinsäure, $2HO . C_8H_4O_{10}$, kommt in verschiedenen Früchten, namentlich den Trauben vor. Man stellt sie aus dem Weinstein dar, welcher sich bei dem Lagern junger Weine als eine dicke Kruste an die Fässer absetzt. Der Weinstein besteht hauptsächlich aus zweifach-weinsaurem Kali und weinsaurem Kalk, welche in dem Rebensafte gelöst waren, in der nach der Gährung alkoholhaltigen Flüssigkeit aber nicht mehr löslich sind und sich allmälig abscheiden. Der Weinstein wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und heisst hierauf Weinsteinrahm. Dieser wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, wobei weinsaurer Kalk niederfällt und einfach-weinsaures Kali gelöst bleibt, welches man durch Zusatz von Chlorcalcium gleichfalls in unlöslichen weinsauren Kalk verwandelt. Der weinsaure Kalk wird mit Schwefelsäure zerlegt, und die gelöste Weinsäure durch Eindampfen und Erkalten der Lösung in Krystallen erhalten.

Die Weinsäure krystallisirt in farblosen, schief vierseitigen Prismen, schmeckt sauer und etwas bitter, und ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich.

Die Weinsäure erleidet in der Hitze einige bemerkenswerthe Veränderungen.

Erhitzt man die Weinsäure auf 160 bis 170°, so schmilzt sie und verwandelt sich in isomere Säuren; erhitzt man dagegen stärker, bis sie sich aufbläht und Wasser verliert, so entsteht die Tartrelsäure, $HO . C_8H_4O_9$, welche aus der Weinsäure unter Verlust von 2 Aeq. Wasser entstanden ist, und nur noch 1 Aeq. Basis sättigt. Bei längerem Erhitzen auf 180° entsteht dagegen aus dem Weinsäurehydrat wasserfreie Weinsäure, $C_8H_4O_{10}$, welche ein in Wasser unlösliches weisses Pulver bildet. Alle diese Säuren gehen beim Kochen mit Wasser wieder in gewöhnliche Weinsäure über.

850. Die Weinsäure bildet mit den Basen neutrale, $2MO . C_8H_4O_{10}$, und zweifach-saure Salze, $MO . HO . C_8H_4O_{10}$.

Die weinsauren Salze haben zum Theil eine bedeutende Anwendung in den Gewerben und der Medicin gefunden. Es gehört hierzu das zweifach-weinsaure Kali (Weinstein), $KO . HO . C_8H_4O_{10}$, dessen Gewinnung und Reinigung oben erwähnt wurde, und das weinsaure Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein), $KO . SbO_3 . C_8H_4O_{10} + HO$.

Der Brechweinstein wird durch Kochen des gereinigten Wein-

steins mit Antimonoxyd dargestellt, und scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen aus, welche in 14 Thln. kaltem Wasser sich lösen. Der Brechweinstein wirkt in geringen Gaben lebhaft brechenerregend; grössere Mengen wirken giftig.

Citronensäure: $C_{12}H_8O_{14}$.

851. Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure von der Formel $3HO \cdot C_{12}H_5O_{11}$, in welcher 3 Aeq. Wasser durch 3 Aeq. Metalloxyd ersetzt werden können. Sie findet sich im freien Zustande in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, sowie in Verbindung mit Basen in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, der Krappwurzel und anderen Wurzeln.

Man gewinnt sie im Grossen aus dem Citronensaft; man sättigt denselben kochend mit kohlensaurem Kalk, sammelt den niederfallenden citronensauren Kalk und zerlegt ihn durch verdünnte Schwefelsäure. Die Citronensäure wird hierdurch in Lösung erhalten und beim Eindampfen derselben krystallisirt sie in grossen wasserhellen Säulen, die 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, $C_{12}H_8O_{14} + 2HO$. Bei 100° verlieren diese sämmtliches Krystallwasser. Die Säure ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, nicht in Aether. Sie schmeckt stark, aber angenehm sauer. Mit den Basen bildet sie drei Salzreihen, indem 1, 2 oder 3 Aeq. des Hydratwassers der Säure durch Metalloxyd ersetzt werden. Von den neutralen Salzen sind hauptsächlich die Alkalisalze in Wasser löslich; die sauren Salze lösen sich fast alle in Wasser.

Durch Erhitzen verwandelt sich die Citronensäure unter Entwickelung von 2 Aeq. Wasser zuerst in Aconitsäure, $2HO \cdot C_{12}H_4O_{10}$, eine Säure, die in verschiedenen Pflanzen (*Aconitum*, *Equisetum*) fertig gebildet ist. Bei stärkerem Erhitzen der Citronensäure geht die anfangs entstandene Aconitsäure unter Entwickelung von Kohlensäure in Citrakonsäure und Itakonsäure über, zwei isomere, nach der Formel $2HO \cdot C_{10}H_4O_6$ zusammengesetzte Säuren. Diese Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$C_{12}H_8O_{14} = 2HO + 2CO_2 + C_{10}H_6O_8.$$

852. Unter den stickstoffhaltigen Säuren sind noch zwei Säuren von besonderer Wichtigkeit, sowohl wegen ihres häufigen Vorkommens, als auch wegen der merkwürdigen und zahlreichen Producte, die man aus ihnen dargestellt hat. Es sind dies die Hippursäure und die Harnsäure.

Hippursäure: $C_{18}H_9NO_6$.

853. Die Hippursäure, $HO \cdot C_{18}H_8NO_5$, kommt in dem

Harn der grasfressenden Säugethiere und in geringer Menge in dem Menschenharn vor. Man gewinnt sie am besten aus frischem Pferdeharn, den man mit Kalkmilch versetzt, zum Sieden erhitzt, von dem Niederschlag abfiltrirt, und nachdem man vorher genau mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt hat, auf ein kleines Volum eindampft. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure scheidet sich die Hippursäure in schwach gelb gefärbten Krystallen ab, welche durch Behandlung mit Thierkohle leicht farblos erhalten werden.

Die Hippursäure krystallisirt in gestreiften vierseitigen Nadeln, löst sich in kochendem Wasser leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Sie löst sich leicht in Alkohol, aber nur wenig in Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich unter Schwärzung.

Die Salze der Hippursäure mit Alkalien und Erdalkalien sind fast alle in Wasser und in Alkohol löslich. Ihre allgemeine Formel ist $MO \,.\, C_{18} H_8 N O_5$.

Die Hippursäure ist eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure mit einem stickstoffhaltigen Körper, welcher durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycocoll (889.) übergeht. Die Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll geschieht beim Kochen sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien. Wir haben schon (782.) die Zersetzungsgleichung angegeben.

Geniesst man Benzoësäure, so geht diese im menschlichen Körper in Hippursäure über, welche in dem Harn ausgeschieden wird.

Harnsäure: $C_{10} H_4 N_4 O_6$.

854. Die Harnsäure ist eine zweibasische Säure, deren rationelle Formel $2 HO \,.\, C_{10} H_2 N_4 O_4$ geschrieben wird. Sie findet sich im Harn aller Fleischfresser, in grosser Menge in den Schlangenexcrementen und manchen Harnsteinen; man stellt sie leicht aus den Schlangenexcrementen dar, indem man diese in kochendem Kali löst und durch Einleiten von Kohlensäure zweifach-harnsaures Kali fällt, welches mit kaltem Wasser gewaschen, in Kali gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Die Harnsäure scheidet sich hierbei als ein weisses, lockeres, aus feinen Krystallen bestehendes Pulver ab. Sie röthet feuchtes Lackmuspapier und löst sich in etwa 2000 Thln. kochendem und 15000 Thln. kaltem Wasser. Die Harnsäure ist eine sehr schwache Säure, welche nur schwierig die kohlensauren Salze zersetzt. Sie bildet zwei Reihen von Salzen:

neutrale harnsaure Salze . $2 MO \,.\, C_{10} H_2 N_4 O_4$;
und zweifach-harnsaure Salze . $MO \,.\, HO \,.\, C_{10} H_2 N_4 O_4$;

die ersteren reagiren alkalisch und werden schon durch Kohlensäure in die zweiten verwandelt. Nur die neutralen Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, alle anderen Salze sind schwer löslich oder unlöslich.

Die Harnsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwärzung und liefert dabei viel kohlensaures Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure und ein Sublimat von Harnstoff und Cyamelid.

II. Alkohole und deren Verwandlungsproducte.

855. Eine sehr wichtige Classe von organischen Körpern, als deren Typus man den bei der Gährung des Zuckers entstehenden Wein-Alkohol betrachten kann, bezeichnet man mit dem Namen Alkohole. Sie enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und verhalten sich neutral gegen Lackmustinctur; im Dampfzustande nimmt 1 Aequivalent derselben 4 Volume ein.

Sie sind Hydrate organischer Oxyde; das in ihnen gebundene Wasser kann ihnen entzogen werden, wodurch das organische Oxyd, Aether genannt, für sich erhalten wird. Das Wasser kann ferner durch Metalloxyde oder durch wasserfreie Säuren ersetzt werden; in letzterem Falle entsteht eine zusammengesetzte Aetherart.

Am besten sind die Alkohole durch die Eigenschaft charakterisirt, durch Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine organische Säure überzugehen. Jedem Alkohol entspricht hiernach eine organische Säure. Es geschieht dies nicht immer gleichzeitig; man kann dem Alkohol zuerst 2 Aeq. Wasserstoff wegnehmen, wodurch man die sogenannten Aldehyde erhält; durch die Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff verwandelt sich der Aldehyd in eine Säure.

Diese Gruppe organischer Körper, von welcher jetzt viele Glieder bekannt sind, zeigt unter einander so grosse Aehnlichkeit, dass man nur das Verhalten eines einzigen Gliedes derselben zu kennen braucht, um damit auch das allgemeine Verhalten der übrigen zu wissen. Wir wollen daher die Verwandlungen der Alkohole nur an dem Aethyl-Alkohol näher betrachten.

Die bis jetzt bekannten Alkohole gehören grösstentheils einer einzigen Reihe an, welche der Reihe der fetten Säuren (805.) entspricht, nämlich:

Methyl-Alkohol (Holzgeist) . .	$HO \cdot C_2 H_3 O$;
Aethyl-Alkohol (Weingeist) . .	$HO \cdot C_4 H_5 O$;
Propyl-Alkohol	$HO \cdot C_6 H_7 O$;
Butyl-Alkohol	$HO \cdot C_8 H_9 O$;
Amyl-Alkohol (Kartoffelfuselöl) .	$HO \cdot C_{10} H_{11} O$;
Capronyl-Alkohol	$HO \cdot C_{12} H_{13} O$;
Capryl-Alkohol	$HO \cdot C_{16} H_{17} O$;
Cetyl-Alkohol (Aethal)	$HO \cdot C_{32} H_{33} O$;
Cerotyl-Alkohol	$HO \cdot C_{54} H_{55} O$;
Melissyl-Alkohol	$HO \cdot C_{60} H_{61} O$.

Ausser diesen homologen Alkoholen kennt man noch eine Anzahl alkoholartiger Körper, nämlich das Glycerin, Styron (Zimmtsäure-Alkohol), den Benzoësäure-Alkohol und den Cuminsäure-Alkohol, welche entsprechende Verbindungen eingehen, wie die Alkohole obiger homologen Reihe.

Methyloxydhydrat (Holzgeist): $C_2 H_4 O_2$.

856. Das Methyloxydhydrat, $HO \cdot C_2 H_3 O$, entsteht bei der trocknen Destillation verschiedener organischen Stoffe und wird bei der Verkohlung des Holzes in eisernen Cylindern in grosser Menge gewonnen. Andere Verbindungen des Methyls ($C_2 H_3$) finden sich fertig gebildet in der Natur; das Gaultheriaöl z. B. ist eine Verbindung von Salicylsäure mit Methyloxyd.

Man stellt das reine Methyloxydhydrat aus dem käuflichen Holzgeist dar, indem man ihn mit Chlorcalcium zusammenbringt und destillirt. Das Methyloxydhydrat wird hierbei von dem Chlorcalcium zurückgehalten, während alle übrigen Beimengungen sich verflüchtigen; setzt man hierauf Wasser zu, so scheidet dieses das Methyloxydhydrat ab, welches bei abermaliger Destillation übergeht, und durch Aetzkalk entwässert wird.

Das Methyloxydhydrat ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht bei $+ 4^0$; es siedet bei $60^0,5$ und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Es ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer Flamme.

Aethyloxydhydrat (Weingeist): $C_4H_6O_2$.

857. Der Weingeist, auch vorzugsweise Alkohol genannt, entsteht hauptsächlich durch Gährung des Traubenzuckers, doch hat man ihn auch aus ölbildendem Gas (218.) dargestellt, sowie durch Zersetzung anderer Aethylverbindungen. Der Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) verwandelt sich, in Berührung mit Hefe und Wasser, bei mittlerer Temperatur in Alkohol und Kohlensäure, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 2(C_4H_6O_2) + 4CO_2.$$

Die Kohlensäure entweicht in Gasblasen, der Alkohol bleibt mit dem Wasser vermengt, und da er flüchtiger als letzteres ist, so kann er durch theilweise Destillation zum grossen Theil von ihm befreit werden. Das durch wiederholte Rectificationen erhaltene Product enthält noch 10 bis 15 Proc. Wasser, welche ihm durch kohlensaures Kali oder Aetzkalk und abermalige Destillation entzogen werden können, wodurch der absolute (wasserfreie) Alkohol gewonnen wird.

Der Alkohol ist farblos, dünnflüssig, von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack; sein specif. Gewicht ist 0,8095 bei 4^0; sein Siedepunkt $78^0,4$. Er wird bei -90^0 noch nicht fest.

Er lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen und zieht beim Stehen an der Luft Wasser an. Die Mischungen von Alkohol und Wasser besitzen ein um so grösseres specif. Gewicht, je mehr Wasser sie enthalten, so dass man aus ihrem specif. Gewicht den Gehalt an Alkohol ermitteln kann; dies geschieht stets bei dem Branntwein, Weingeist u. s. w.

Der Alkohol verbrennt an der Luft mit wenig leuchtender Flamme, ohne Russ abzusetzen.

858. Der Alkohol ist das Hydrat eines organischen Oxyds (C_4H_5O), dessen Radical (C_4H_5) man Aethyl nennt. Man kennt das Aethyl für sich, sowie eine grosse Anzahl Verbindungen desselben. Wir bezeichnen, der Kürze halber, das Aethyl (C_4H_5) mit Ae, und führen von den zahlreichen Aethylverbindungen folgende an:

Rationelle Bezeichnung.		Gewöhnliche Benennung.
Aethyl	Ae	
Aethyloxyd	AeO	Aether.
Aethyloxydhydrat . .	AeO + HO	Alkohol.
Aethylwasserstoff . .	AeH	

Rationelle Bezeichnung.		Gewöhnliche Benennung.
Chloräthyl	AeCl	Salzäther.
Bromäthyl	AeBr	
Jodäthyl	AeJ	
Cyanäthyl	AeCy	
Schwefeläthyl . . .	AeS	
Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl . .	AeS + HS	Mercaptan.
Salpeterigsaures Aethyloxyd	AeO . NO_3	Salpeteräther.
Schwefelsaures Aethyloxyd	AeO . SO_3	
Ameisensaures Aethyloxyd	AeO . C_2HO_3	Ameisenäther.
Zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd .	AeO . SO_3 + HO . SO_3	Aetherschwefelsäure.
Aethersulfokohlensäure	AeO . CS_2 + HO . CS_2	Xanthogensäure.
Aethylamin	Ae H_2N	
Diäthylamin	Ae_2 HN	
Triäthylamin . . .	Ae_3 N	
Teträthylammoniumoxyd	Ae_4NO	
Stibäthyl	Ae_3Sb	
Stibäthyliumoxyd . .	Ae_4SbO_2	
Stannäthyloxyd . . .	AeSnO	
Hydrargyräthyloxyd .	$AeHg_2O$	

Einige dieser Aethylverbindungen werden wir nun genauer beschreiben.

Aethyl: C_4H_5.

859. Das in diesen Verbindungen enthaltene Radical Aethyl lässt sich durch Zersetzung von Chlor- oder Jodäthyl mit Metallen, z. B. durch Zink, indem man beide in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt, darstellen; einfacher aber ist es, das Jodäthyl in einem über Quecksilber abgesperrten Kolben dem Sonnenlicht auszusetzen, wobei es in Aethyl und Jod zerfällt, welches letztere sich mit dem Quecksilber vereinigt.

Das Aethyl ist ein farbloses Gas, welches sich unter einem Druck von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären bei + 3° in eine leicht bewegliche Flüssigkeit verwandelt. Das Aethyl verbindet sich nicht unmittelbar mit den Metalloïden.

Aethyloxyd (Aether): C_4H_5O.

860. Man erhält das Aethyloxyd aus dem Alkohol (Aethyloxydhydrat), indem man denselben mit Schwefelsäure erhitzt. Man vermischt 1 Thl. Weingeist mit 1 bis 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt die Mischung in einer, mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte zum Kochen, wobei Aether und Wasser übergehen. Man kann in die Retorte fortwährend Alkohol in einem sehr langsamen Strahl fliessen lassen, welcher in dem Maasse, als er zufliesst, in Aether und Wasser zerlegt wird. Diese Bildung von Aether und Wasser aus Alkohol lässt sich leicht in folgender Weise erklären:

Die Schwefelsäure bildet beim Zusammenkommen mit Alkohol Aetherschwefelsäure, unter Abscheidung von Wasser, nach der Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + 2(HO . SO_3) = C_4H_5O . HO . 2\,SO_3 + 2\,HO.$$

Kommt die Aetherschwefelsäure bei 140° mit Alkohol in Berührung, so zerlegt sie sich mit demselben wieder in Schwefelsäurehydrat und Aether nach der Gleichung:

$$HO . C_4H_5O + C_4H_5O . HO . 2\,SO_3 = 2(C_4H_5O) + 2(HO . SO_3).$$

Man sieht ein, dass, sobald der Aether sich verflüchtigt hat, wieder die ursprüngliche Menge von Schwefelsäure frei vorhanden ist, so dass auf Zusatz von Alkohol der Process in gleicher Weise sich fortsetzen lässt.

Der übergehende Aether wird durch Schütteln mit Wasser von Alkohol und durch Destillation über Kalk von Wasser befreit. Der reine Aether ist eine durchdringend riechende, wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,7358 specif. Gewicht bei 0°. Er siedet bei 35° und krystallisirt bei — 31° in weissen Blättern. Er mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältniss, löst sich aber erst in 10 Thln. Wasser auf. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit etwas leuchtender und russender Flamme. Er löst etwas Schwefel, Phosphor, sowie viele andere Stoffe auf; für fette und flüchtige Oele ist er eines der besten Lösungsmittel.

Das Aequivalent des Aethers nimmt im Dampfzustand 2 Volume ein.

Bemerkenswerth ist sein Verhalten zum thierischen Organismus, indem seine Dämpfe beim Einathmen Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit bewirken.

Chloräthyl: C_4H_5Cl.

861. Die Chlorwasserstoffsäure setzt sich mit dem Alkohol in Chloräthyl und Wasser um:

$$C_4H_5O \cdot HO + HCl = C_4H_5Cl + 2HO.$$

Damit diese Umwandlung vollständig sei, ist es nöthig, das frei werdende Wasser fortwährend wegzunehmen. Am besten stellt man das Chloräthyl durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine erwärmte Mischung von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure dar, wobei das Chloräthyl sich verflüchtigt und, nachdem es durch lauwarmes Wasser von beigemengtem Chlorwasserstoffgas befreit ist, in einer Kältemischung verdichtet wird.

Das Chloräthyl ist eine äusserst flüchtige, farblose Flüssigkeit von 0,874 specif. Gewicht. Es siedet bei + 12°,5. Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit grünlich gesäumter Flamme. Das Chloräthyl liefert 4 Volume Dampf.

Jodäthyl: C_4H_5J.

862. Zur Darstellung von Jodäthyl löst man Jod in absolutem Alkohol auf, bringt ein Stück Phosphor hinzu und wartet, bis eine Entfärbung stattgefunden hat, worauf man wieder Jod hinzusetzt, und so allmälig beträchtliche Mengen von Jod mit dem Aethyl verbindet. Durch Schütteln mit Wasser und Destillation reinigt man das Jodäthyl.

Jod und Phosphor bilden mit dem Wasser des Alkohols phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure (108.), welche letztere mit dem Aethyloxyd sich in Wasser und Jodäthyl umsetzt.

Das Jodäthyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,946 specif. Gewicht bei 16°; es siedet bei 72°. In Wasser ist es nur wenig löslich, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar.

Stibäthyl: $C_{12}H_{15}Sb$.

863. Von den Verbindungen des Aethyls mit Metallen wollen wir die mit Antimon näher beschreiben.

Wenn man Jodäthyl mit Antimonkalium *) in einer Retorte zusammenbringt, so erwärmt sich die Mischung und das überschüssige Jodäthyl verflüchtigt sich. Erhitzt man hierauf den

*) Das Antimonkalium erhält man leicht durch Glühen von Brechweinstein in bedecktem Tiegel.

Rückstand, so destillirt Stibäthyl und wird durch Abkühlen als wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gewicht erhalten, die bei 158° siedet. Das Stibäthyl zeigt einen unangenehmen Geruch nach Zwiebeln; es raucht an der Luft, entzündet sich bald, und verbrennt mit weisser, leuchtender Flamme. In Weingeist und Aether ist es löslich, nicht in Wasser. Bei langsamem Zutritt von Luft zieht es Sauerstoff an und verwandelt sich in Stibäthyloxyd, $C_{12}H_{15}SbO_2 = 3(C_4H_5)SbO_2$; dasselbe ist eine zähe, unkrystallinische Masse; es bildet mit 2 Aeq. Säure neutrale krystallisirbare Salze, z. B. $3(C_4H_5)SbO_2 . 2NO_5$.

Das Stibäthyl vereinigt sich mit Jodäthyl zu einer krystallinischen Masse, dem Jodstibäthylium, $4(C_4H_5)SbJ$; es ist nämlich: $3(C_4H_5)Sb + C_4H_5J = 4(C_4H_5)SbJ$. Durch Silberoxyd kann man daraus das Jod abscheiden und durch Sauerstoff ersetzen, wodurch man das stark alkalische Stibäthyliumoxyd, $4(C_4H_5)SbO$, erhält, welches mit 1 Aeq. Säure neutrale Salze bildet.

Verbindungen des Aethyloxyds.

864. Das Aethyloxyd vereinigt sich mit Metalloxyden, mit Chlormetallen und mit Säuren. Bringt man zu Aethyloxydhydrat ein Stück Kalium, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas Aethyloxyd-Kali, $C_4H_5O . KO$.

Wichtiger sind die Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren, deren es zweierlei Arten, nämlich neutrale und saure giebt. Denkt man sich diese Verbindungen aus Alkohol und dem Säurehydrat entstanden, so enthalten sie die Elemente von beiden unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser für jedes Aeq. Alkohol. Die neutralen Aethyloxydverbindungen oder die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten sind durch Vereinigung von 1 Aeq. Aethyloxyd mit 1 Aeq. Säure entstanden, die sauren Aethylverbindungen oder die Aethersäuren enthalten auf 1 Aeq. Aethyloxyd 2 oder mehr Aeq. Säure. Es giebt z. B. ein neutrales schwefelsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . SO_3$, und eine Aetherschwefelsäure, $HO . C_4H_5O . 2SO_3$.

Das Aethyloxyd verbindet sich mit den Säuren in vielen Fällen beim Erwärmen von Alkohol mit dem betreffenden Säurehydrat (besser noch der wasserfreien Säure) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung der Säure in Alkohol. Die neutralen Aetherarten sind meistens im Wasser unlöslich, ohne Zersetzung flüchtig, und nehmen im Dampfzustande 4 Volume ein; sie erleiden beim Zusammenkommen mit Salzen in

alkoholischer Lösung keine doppelte Zersetzung, werden durch Säuren gewöhnlich nicht verändert, zerfallen aber beim Kochen mit Kali in Alkohol und die Säure, aus welcher sie entstanden sind. Die Aethersäuren sind gepaarte Säuren (756.), in welchen das Aethyloxyd den Paarling bildet. Sättigt man dieselben mit Basen, so vereinigen sie sich damit, ohne dass das Aethyloxyd abgeschieden wird. Die gepaarte Säure sättigt indessen stets weniger Basis, als die darin enthaltene Säure im freien Zustande thun würde. Viele Aethersäuren zerfallen schon beim Kochen mit Wasser in Alkohol und einfache Säuren, alle aber beim Erhitzen mit starker Kalilauge.

Wir wollen von jeder dieser beiden Classen einige Beispiele anführen.

Neutrale zusammengesetzte Aetherarten.

865. *Salpeterigsaures Aethyloxyd*, $C_4H_5O \cdot NO_3$. Leitet man salpeterige Säure in Alkohol, so bildet sich sogleich der sogenannte Salpeteräther, welcher beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt und in einer Kältemischung verdichtet werden kann. Er bildet sich auch, aber gemengt mit anderen Producten, beim Erwärmen von Salpetersäure mit Alkohol. Es ist eine bei $+16^0$ siedende, dünne Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Beim Zusammenbringen mit Kalihydrat zerfällt er in salpeterigsaures Kali und Alkohol.

866. *Essigsaures Aethyloxyd*, $C_4H_5O \cdot C_4H_3O_3$, stellt man am besten durch Destillation von essigsaurem Natron mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure dar. Der hierbei erhaltene Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; er ist wenig löslich in Wasser und siedet bei 74°, sein specif. Gewicht ist 0,907 bei 0°.

Aethersäuren.

867. *Aetherschwefelsäure:* $HO \cdot C_4H_5O \cdot 2SO_3$. Diese Säure bildet sich beim Vermischen concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol (wobei Erwärmung stattfindet); man verdünnt die Mischung mit Wasser und neutralisirt zur Abscheidung der freien Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt. Es scheidet sich hierbei schwefelsaurer Baryt aus, aber der ätherschwefelsaure Baryt bleibt gelöst und wird durch Abdampfen in Krystallen erhalten. Durch Zersetzung dieses Barytsalzes mit Schwefelsäure kann man die Aetherschwefelsäure für sich darstellen, und erhält sie als farb-

lose, ölartige, saure Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt.

Die ätherschwefelsauren Salze haben die allgemeine Formel: $MO . C_4H_5O . 2SO_3$; sie sind sämmtlich in Wasser löslich und werden beim Kochen mit Wasser weniger leicht als die freie Säure zersetzt.

Beim Zusammenbringen von ätherschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, Schwefelkalium oder mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, cyansaurem Kali u. s. w. findet in der Wärme eine doppelte Zersetzung statt, wobei einfach-schwefelsaures Kali gebildet wird, während das Aethyl die Stelle des Kaliums in der betreffenden Kaliumverbindung einnimmt. Die Zersetzung mit Cyankalium wird z. B. durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$KO . C_4H_5O . 2SO_3 + KCy = 2(KO . SO_3) + C_4H_5Cy.$$

Das hierbei erhaltene Cyanäthyl ist mit dem durch Erhitzen von propionsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure darzustellenden Nitril der Propionsäure identisch.

868. *Aetherweinsäure*, $HO . C_4H_5O . C_8H_4O_{10}$, bildet sich beim Erwärmen einer Lösung von Weinsäure in Alkohol; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt die Säure in langen, rhombischen Prismen. Diese Säure bildet mit 1 Aeq. Metalloxyd lösliche, krystallisirbare Salze.

869. *Xanthogensäure* (Aethyloxyd-Sulfokohlensäure): $HO . C_4H_5O . 2CS_2$. Vermischt man eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol mit Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich sogleich farblose, seideglänzende Nadeln von xanthogensaurem Kali, $KO . C_4H_5O . 2CS_2$, ab. Dieses Salz löst sich in Wasser auf, und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt die Xanthogensäure in Gestalt einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit nieder. Beim Erwärmen zerlegt sie sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Durch doppelte Zersetzung kann man leicht aus dem Kalisalz andere xanthogensaure Salze darstellen; Kupferoxydsalze geben damit einen gelben, flockigen Niederschlag (daher der Name der Säure).

Verwandlungen der Aethylverbindungen.

870. Die Aethylverbindungen gehen leicht unter Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff in Acetylverbindungen über. Dies geschieht

durch Einwirkung oxydirender Stoffe, durch Chlor oder Brom. Oxydirend wirkende Stoffe verwandeln den Alkohol zuerst in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, später in Essigsäure. Leitet man Chlorgas in Aethyloxyd, so findet im Sonnenlicht eine so lebhafte Einwirkung statt, dass Entzündung und Abscheidung von Kohle eintreten kann. Operirt man anfangs im Dunkeln, so lässt sich die plötzliche Zersetzung vermeiden und man kann dieselbe später im Lichte vollenden. Es findet hierbei eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor statt, die zuletzt vollständig ist. Man erhält eine Reihe chlorhaltiger Producte, nämlich: C_4H_4ClO; $C_4H_3Cl_2O$; $C_4H_2Cl_3O$; C_4HCl_4O, und C_4Cl_5O. Das zweite Product, $C_4H_3Cl_2O$, zweifach-gechlortes Aethyloxyd, wird durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure verwandelt, die mit Kali sich verbindet, $C_4H_3Cl_2O + 3KO = KO . C_4H_3O_3 + 2KCl$. Die chlorreicheren Producte geben gechlorte Essigsäuren.

Auch in den Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren findet eine ähnliche Substitution des Wasserstoffs durch Chlor statt. Der Essigäther, $C_4H_5O . C_4H_3O_3$, wird durch trocknes Chlorgas zuerst in Bichloressigäther verwandelt: $C_4H_3Cl_2O . C_4H_3O_3$; durch fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlicht erhält man Perchloressigäther, $C_4Cl_5O . C_4Cl_3O_3$, welcher durch alkoholische Kalilösung in trichloressigsaures Kali verwandelt wird:

$$C_4Cl_5O . C_4Cl_3O_3 + 4KO = 2(KO . C_4Cl_3O_3) + 2KCl.$$

Amyloxydhydrat: $C_{10}H_{12}O_2$.

871. Bei der Gährung des Zuckers erzeugen sich ausser Alkohol noch andere Producte in geringer Menge, welche bei der Destillation des Branntweins zuletzt übergehen und in den Branntweinbrennereien für sich gesammelt werden (Fuselöl). Man schüttelt die, bei dem aus Kartoffeln bereiteten Branntwein, zuletzt milchig übergegangene Flüssigkeit mit Wasser und destillirt das ungelöst gebliebene Fuselöl. Der Siedepunkt desselben steigt allmälig und erreicht zuletzt 132°; das hierbei Uebergehende ist reines Amyloxydhydrat.

Das Amyloxydhydrat ist eine ölartige Flüssigkeit von widrigem Geruch und brennendem Geschmack; sein specif. Gewicht ist 0,818 bei 15°, es siedet bei 132° und wird bei —18° fest, löst

sich nur wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Es brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Das Amyloxydhydrat besitzt alle Eigenschaften eines Alkohols; das in ihm enthaltene Radical Amyl hat die Formel $C_{10}H_{11}$, so dass seine rationelle Formel $HO . (C_{10}H_{11})O$ ist; man kennt fast alle die den bekannten Aethylverbindungen homologen Amylverbindungen. In Berührung mit Sauerstoff und Platinschwarz geht es in Baldriansäure über.

Glycerin: $C_6H_8O_6$.

872. Den vorhergehenden Alkoholen in manchen Beziehungen ähnlich, doch nicht zu derselben Gruppe gehörig, ist das Glycerin oder Glyceryloxydhydrat: $HO . C_6H_7O_5$. Dasselbe ist ein constantes Product der Verseifung der Fette.

Man gewinnt es durch Behandlung der Fette mit Bleioxyd und Wasser in der Wärme, wobei es in dem Wasser gelöst bleibt, während die gleichzeitig entstehenden Verbindungen der fetten Säuren mit Bleioxyd, als Bleipflaster (830.) sich abscheiden. Man fällt das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und erhält durch Eindampfen im Wasserbad das Glycerin als einen farblosen oder gelblich gefärbten Syrup, von stark süssem Geschmack. Das Glycerin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht in Aether. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich nur zum Theil unzersetzt.

Beim Erhitzen des Glycerins mit wasserfreier Phosphorsäure verflüchtigt es sich unter Verlust von 4 Aeq. Wasser als Akroleïn, $C_6H_4O_2$, welches heftig die Augen angreift. Der beim Ausblasen eines brennenden Talglichtes auftretende Geruch rührt von Akroleïn her.

Das Glyceryloxyd bildet, ähnlich wie das Aethyloxyd, mit vielen Säuren gepaarte Verbindungen; beim Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht z. B. die Glycerinschwefelsäure, $HO . C_6H_7O_5 . 2SO_3$, welche 1 Aeq. Basis sättigt.

Erwärmt man Glycerin mit den Hydraten der fetten Säuren längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 200°, so findet eine Verbindung statt. Das entstandene Product lässt sich durch Waschen mit Wasser von unverändert beigemengtem Glycerin

befreien, und nachdem man durch Zusatz von Kalkmilch die überschüssig angewendete Säure in Kalksalz verwandelt hat, löst man die gepaarte Glycerinverbindung in Aether auf. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt dieselbe als farblose, meist krystallinische Masse. Je nach der Temperatur, der Dauer der Einwirkung und dem Verhältniss von Glycerin und Säure, welches man anwendete, entstehen dreierlei Verbindungen. Mit der Stearinsäure kann man z. B. erhalten:

Monostearin . $C_{44}H_{44}O_8 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$,
Distearin . . $C_{78}H_{76}O_{10} = 2(C_{36}H_{36}O_4) + C_6H_8O_6 - 4HO$.
Tristearin . . $C_{114}H_{110}O_{12} = 3(C_{36}H_{36}O_4) + C_6H_8O_6 - 6HO$.

In ähnlicher Weise verhalten sich die übrigen fetten Säuren und Oelsäuren; sie bilden alle mit Glycerin gepaarte Verbindungen (Margarin, Oleïn u. s. w. genannt), die neutral reagiren und durch Alkalien oder andere Metalloxyde, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in fette Säuren, Oelsäuren und Glycerin zerfallen. Dieselben Verbindungen finden sich zum Theil in der Natur sehr verbreitet; es sind dies nämlich die

Fette (Glyceride).

873. Die fast in allen Pflanzentheilen und in den Thieren vorkommenden Fette und fetten Oele sind gepaarte Glycerinverbindungen, die gewöhnlich verschiedene fette Säuren und Oelsäuren gleichzeitig enthalten. Sie lassen sich nur schwierig von einander trennen; gewöhnlich wendet man die Verschiedenheiten in der Löslichkeit in Aether und Alkohol, sowie Unterschiede im Schmelzpunkt zu ihrer Trennung an. In der Kälte wird aus den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fetten das Margarin in fester Form abgeschieden, das man durch Auspressen von dem flüssigen Theil, dem Oleïn, möglichst befreit. Um letzteres reiner zu erhalten, mischt man es mit Alkohol und kühlt die Lösung auf 0° ab, wobei das Margarin fast völlig auskrystallisirt, so dass beim Verdunsten des Alkohols Oleïn hinterbleibt.

Das Stearin, welches besonders in den Talgarten des Thier- und Pflanzenreichs vorkommt, stellt man aus Hammeltalg dar, indem man durch kalten Aether Margarin und Oleïn auflöst, während das Stearin grösstentheils ungelöst hinterbleibt. Zur weiteren Reinigung muss es wiederholt aus kochendem Aether umkrystallisirt werden. Der hierdurch rein dargestellte Bestandtheil des Hammeltalgs ist mit dem Tristearin identisch. Eigenthümlich für diese Glyceride ist noch der Umstand, dass

sie sehr leicht beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt in isomere Modificationen verwandelt werden, welche einen verschiedenen Schmelzpunkt zeigen. So kann dasselbe Stearin in drei Modificationen dargestellt werden, welche bei 52°, 63° und 69° schmelzen und leicht die eine in die andere übergeführt werden.

Je mehr Oleïn die Fette enthalten, desto weicher und leichter schmelzbar sind sie; mit dem Gehalt an Stearin steigt der Schmelzpunkt und die Härte.

Viele Oele trocknen beim Stehen an der Luft zu einer durchsichtigen Masse ein (sogenannte trocknende Oele). Sie enthalten nicht die gewöhnliche Oelsäure, sondern eine andere davon verschiedene, die sehr leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Zu den trocknenden Oelen gehört z. B. Leinöl, Mohnöl, Nussöl u. a.

Die Fette und Oele sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Sie zersetzen sich in der Hitze und verbrennen beim Erhitzen an der Luft mit leuchtender russender Flamme.

III. Organische Basen.

874. Eine zahlreiche Classe organischer Verbindungen ist durch die Eigenschaft charakterisirt, sich mit Säuren zu Salzen zu vereinigen, welche den Ammoniaksalzen in ihren Verbindungsverhältnissen genau entsprechen. Man nennt dieselben daher organische Basen oder Alkaloïde. Ihre neutralen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren enthalten auf 1 Aeq. Säure, 1 Aeq. Basis und 1 Aeq. Wasser; oder sie lassen sich betrachten als durch Vereinigung des Säurehydrats mit 1 Aeq. Basis, ohne Abscheidung von Wasser, entstanden. In ähnlicher Weise verbinden sie sich mit den Wasserstoffsäuren, ohne dass dadurch Wasser abgeschieden wird. Das chlorwasserstoffsaure Salz der meisten organischen Basen bildet mit Zweifach-Chlorplatin ein, dem Platinsalmiak entsprechend zusammengesetztes, krystallisirbares Doppelsalz, in welchem an der Stelle von 1 Aeq. Ammoniak 1 Aeq. der organischen Basis enthalten ist.

Alle in der Natur vorkommenden organischen Basen (die eigentlichen Alkaloïde) enthalten Stickstoff, aber man kann auch

künstlich organische Stoffe mit basischen Eigenschaften darstellen (wie z. B. Stibäthyliumoxyd), welche statt Stickstoff Antimon, oder Arsen, Zinn, Quecksilber enthalten. Die Alkaloïde kommen zum Theil fertig gebildet in der Natur, namentlich in den Pflanzen vor, und bilden die wirksamen Bestandtheile derselben. Man kann sie aus den Pflanzen durch Behandlung derselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure ausziehen, engt hierauf die Lösung ein, und scheidet das Alkaloïd durch Zusatz eines Alkalis oder durch Magnesia ab. Die flüchtigen organischen Basen kann man hierauf durch Destillation von dem Rückstande trennen; die nicht flüchtigen Alkaloïde sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher durch das Alkali in Form eines Niederschlags gefällt. Da diese Alkaloïde in der Regel in Alkohol löslich sind, so behandelt man den Niederschlag mit kochendem Alkohol, und erhält beim Verdunsten und Erkalten das Alkaloïd in Krystallen.

Andere organische Basen werden künstlich dargestellt. In den meisten Fällen entstehen sie durch die Einwirkung des Ammoniaks auf organische Stoffe. Andere bilden sich bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, und die bei der Gewinnung des Leuchtgases aus Steinkohlen enthaltenen Oele sind stets von flüchtigen organischen Basen begleitet.

Eine sehr häufig zur Bildung organischer Basen angewendete Reaction ist die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrokörper (780.). Da hierbei stets 4 Aeq. Sauerstoff austreten und 2 Aeq. Wasserstoff eintreten, so kann man annehmen, dass die in ihnen enthaltene Untersalpetersäure, NO_4, in der organischen Verbindung durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von 6 Aeq. Schwefel in Amid, NH_2, verwandelt wird:

$$NO_4 + 6HS = NH_2 + 4HO + 6S.$$

Das Nitrobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$ geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Anilin, $C_{12}H_7N$, über, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6HS = C_{12}H_7N + 4HO + 6S.$$

Die organischen Basen lassen sich in zwei gut charakterisirte Gruppen, nämlich in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Basen, theilen.

I. Gruppe.

Sauerstofffreie Basen.

875. Diese Basen sind bei gewöhnlicher Temperatur theils ölartige Flüssigkeiten, theils feste Körper; sie sind ohne Zersetzung flüchtig, einige schon bei sehr niederer Temperatur. Sie lösen sich nur zum Theil in Wasser, alle aber in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Die Mehrzahl derselben färbt geröthete Lackmustinctur blau. Sie verbinden sich mit Säuren zu neutralen Salzen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die Zusammensetzung dieser Basen entspricht zum Theil der des Ammoniaks; andere enthalten Ammoniak in gepaarter Verbindung, worin es sein Sättigungsvermögen beibehalten hat. Aehnlich wie das Ammoniak eine Verbindung von 1 Aeq. Stickstoff mit 3 Aeq. Wasserstoff ist, sind erstere Basen Verbindungen von 1 Aeq. Stickstoff mit 3 Aeq. Radical, oder sie lassen sich betrachten als Ammoniak, worin 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch 1, 2 oder 3 Aeq. eines anderen Radicals ersetzt sind. Wenn wir, um dies durch Formeln anschaulicher zu machen, die Formel des Ammoniaks $N\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Big\}$ schreiben, so können z. B. folgende Radicale die Stelle des Wasserstoffs vertreten: Methyl, C_2H_3; Aethyl, C_4H_5; Amyl, $C_{10}H_{11}$, wodurch eine Anzahl organischer Basen gebildet wird.

Es kann hierbei (I.) entweder 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines zusammengesetzten Radicals vertreten sein (Amidbasen), oder (II.) 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Radical (Imidbasen), oder (III.) 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Radical (Nitrilbasen). Wir erhalten hiernach folgende drei Reihen von Verbindungen:

I. *Amidbasen.*	II. *Imidbasen.*	III. *Nitrilbasen.*
$N\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}$ Aethylamin;	$N\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}$ Diäthylamin;	$N\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}$ Triäthylamin.
$N\begin{matrix}H\\H\\C_2H_3\end{matrix}\Big\}$ Methylamin;	$N\begin{matrix}H\\C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}$ Methyläthylamin;	$N\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}$ Dimethyläthylamin.
$N\begin{matrix}H\\H\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\Big\}$ Amylamin;	$N\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}$ Amyläthylamin;	$N\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\Big\}$ Diamyläthylamin.

Man sieht leicht ein, dass noch eine weit grössere Anzahl von organischen Basen durch wechselnde Combinationen aus den 4 Radicalen Wasserstoff, Aethyl, Methyl und Amyl gebildet werden kann.

Diese organischen Basen lassen sich sämmtlich aus Ammoniak durch Behandlung mit den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der organischen Radicale darstellen, wobei immer 1 Aeq. Wasserstoff sich mit dem Chlor, Brom oder Jod verbindet; das organische Radical tritt hierbei an die Stelle des Wasserstoffs. Wenn man z. B. Ammoniak mit Jodäthyl, C_4H_5J, erwärmt, so entsteht jodwasserstoffsaures Aethylamin:

$$\left.\begin{matrix}H\\NH\\H\end{matrix}\right\} + C_4H_5J = \left.\begin{matrix}H\\NH\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + HJ.$$

Wird das Aethylamin abermals mit Jodäthyl zusammengebracht, so wird ein zweites Aequivalent Wasserstoff durch Aethyl ersetzt; nimmt man dagegen Jodmethyl, so tritt an die Stelle des Wasserstoffs 1 Aeq. Methyl u. s. w. Die Bildung des Diäthylamins wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}H\\NH\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + C_4H_5J = \left.\begin{matrix}H\\NC_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + HJ.$$

Das Diäthylamin geht endlich durch abermalige Behandlung mit Jodäthyl in Triäthylamin über:

$$\left.\begin{matrix}H\\NC_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + C_4H_5J = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\NC_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + HJ.$$

Basen der allgemeinen Formel: $C_{2n}H_{2n+3}N$.

875. Diese Basen besitzen dem Ammoniak so ähnliche Eigenschaften, dass sie früher öfters mit demselben verwechselt wurden. Sie lassen sich indessen entzünden und verbrennen mit purpurfarbiger Flamme. In Wasser sind sie alle sehr leicht löslich. Da sie weniger leicht flüchtig sind als Ammoniak, so treiben sie dieses beim Erhitzen aus seinen Salzen aus.

Man kennt folgende einfache Glieder dieser Reihe:

Methylamin . . $C_2H_5N = C_2H_3 . H . H . N$;
Aethylamin . . $C_4H_7N = C_4H_5 . H . H . H$;

Propylamin . . $C_6H_9N = C_6H_7 . H . H . N$;
Butylamin . . . $C_8H_{11}N = C_8H_9 . H . H . N$;
Amylamin . . . $C_{10}H_{13}N = C_{10}H_{11} . H . H . N$;

Es gehört hierher ferner noch die grosse Anzahl der Basen, welche 2 oder 3 Aeq. der Alkoholradicale (C_nH_{n+1}) enthalten. Wir wollen nur das Aethylamin beschreiben:

Aethylamin: C_4H_7N.

876. Das Aethylamin wird am besten durch Destillation des cyansauren Aethyloxyds ($C_4H_5O . C_2NO$) mit Kali dargestellt. Das cyansaure Aethyloxyd bildet sich beim Erhitzen von cyansaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali [$C_2NO . KO + C_4H_5O . KO . 2SO_3 = C_4H_5O . C_2NO + 2(KO . SO_3)$], und geht hierbei als eine farblose Flüssigkeit von angreifendem Geruch über. Kocht man das cyansaure Aethyloxyd mit überschüssiger Kalilauge in einer Retorte, so zerlegt es sich, unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, in Kohlensäure und Aethylamin, welches letztere sich verflüchtigt und in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet:

$$C_4H_5O . C_2NO + 2HO = C_4H_7N + 2CO_2.$$

Das Aethylamin ist eine bei 18°,7 siedende Flüssigkeit, von starkem, ammoniakartigem Geruch. Es mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser. Es verhält sich gegen Metallsalze ähnlich wie Ammoniak; das Chlorplatin-Aethylamin, $C_4H_7N . HCl + PtCl_2$, ist indessen in Wasser leichter als der Platinsalmiak löslich und krystallisirt in goldgelben Schuppen.

Trimethylamin, C_6H_9N.

877. Das Trimethylamin kommt in der Häringslake und dem stinkenden Gänsefuss (*Chenopodium vulvaria*) vor; es entsteht ferner wahrscheinlich aus einigen sauerstoffhaltigen Basen wie Codeïn und Narcotin durch Destillation mit Kalihydrat. Es ist eine in Wasser leicht lösliche, bei 4° siedende, Flüssigkeit von alkalischer Reaction, die einen Geruch nach Häringen besitzt. Man stellt es leicht durch Behandlung von Dimethylamin mit Jodmethyl dar. Es ist mit Propylamin isomer.

Basen der allgemeinen Formel: $C_{2n}H_{2n-5}N$.

878. Auch diese Basen kommen in der Natur nicht fertig gebildet vor, entstehen aber unter sehr verschiedenen Umständen.

Sie sind dem Ammoniak weniger ähnlich, als die vorhergehenden, obwohl sie noch das allgemeine Verhalten desselben zeigen. Sie lösen sich in Wasser nur wenig auf, leicht in Alkohol. Diese homologen Basen sind entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder wenigstens unter 100° flüssig.

Man kennt folgende Glieder dieser Reihe:

Anilin . . . $C_{12}H_7N = C_{12}H_5 . H . H . N$;
Toluidin . . $C_{14}H_9N$;
Xylidin . . $C_{16}H_{11}N$;
Cumidin . . $C_{18}H_{13}N$;

wozu noch die Glieder kommen, welche an der Stelle von 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff 1 oder 2 Aeq. der Alkoholradicale enthalten.

Anilin: $C_{12}H_7N$.

879. Das Anilin, auch Phenylamin genannt, weil es das schon (840.) erwähnte Radical Phenyl, $C_{12}H_5$, enthält, ist in den bei der Bereitung des Leuchtgases aus Steinkohlen gewonnenen Oelen enthalten. Durch Schütteln dieser Oele mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure geht es in die wässerige Lösung über, woraus es durch Destillation mit Kalk abgeschieden wird. Die Bildung des Anilins aus Nitrobenzol haben wir schon (874.) angeführt.

Das Anilin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Sein specif. Gewicht ist 1,020. Es siedet bei 180°, löst sich in Wasser wenig auf. Eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk wird durch die geringste Menge von Anilin tief purpurviolett gefärbt. Man benutzt diese Reaction häufig zur Nachweisung von Anilin in Gemengen. An der Luft färbt sich das Anilin allmälig braun.

Die Salze des Anilins krystallisiren mit grosser Leichtigkeit; sie lösen sich in Wasser und viele in Alkohol.

Das schwefelsaure Anilin, $C_{12}H_7N . HO . SO_3$, krystallisirt beim Vermischen von Anilin mit Schwefelsäure. Das chlorwasserstoffsaure Anilin hat die Formel: $C_{12}H_7N . HCl$. Diese Salze können als Typus für alle Anilinsalze dienen.

Wir werden jetzt noch einige sauerstofffreie organische Basen beschreiben, welche isolirt dastehen, und deren homologe Glieder man nicht kennt.

Nicotin: $C_{20}H_{14}N_2$.

880. Von den natürlich vorkommenden sauerstofffreien Basen

bietet das in den Blättern der Tabackspflanze (*Nicotiana*) sich findende Nicotin besonderes Interesse. Die verschiedenen Sorten der getrockneten Tabacksblätter enthalten zwischen 2 und 8 Proc. Nicotin. Man zieht den Taback mit verdünnter Schwefelsäure aus, dampft den Auszug stark ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol, den man gleichfalls verdunstet. Der neue Rückstand wird mit Kali versetzt und mit Aether geschüttelt, worin das freie Nicotin sich löst. Beim Erhitzen der ätherischen Lösung in einer Retorte entweicht zuerst der Aether, und wenn der Siedepunkt allmälig auf 180° gestiegen ist, leitet man einen Strom von Wasserstoffgas durch die Retorte, worin das Nicotin leicht verdunstet und in einer neuen Vorlage aufgefangen wird.

Das Nicotin ist eine ölartige Flüssigkeit von schwachem Geruch nach Taback; es siedet erst bei 245°, und fängt dabei an sich zu zersetzen. Das specif. Gewicht des Nicotins ist 1,048. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und besitzt eine alkalische Reaction. Es ist ein heftiges Gift.

Thialdin: $C_{12}H_{13}NS_4$.

881. Das Thialdin liefert ein Beispiel einer schwefelhaltigen organischen Basis. Es entsteht bei der Behandlung von Aldehydammoniak (869.) mit Schwefelwasserstoff. Eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas, wobei sich das Thialdin nach kurzer Zeit in Krystallen abscheidet. Die Entstehung desselben wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$3(C_4H_4O_2 . NH_3) + 6HS = C_{12}H_{13}NS_4 + 6HO + 2(NH_3 . HS).$$

Das Thialdin bildet grosse, farblose und durchsichtige Krystalle; es schmilzt bei 43° und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei raschem Erhitzen erleidet es eine Zersetzung. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd liefert es wieder Aldehyd, salpetersaures Ammoniak und Schwefelsilber.

II. Gruppe.

Sauerstoffhaltige Basen.

882. Die sauerstoffhaltigen Basen entsprechen in ihren Verbindungsverhältnissen theils dem Ammoniak, theils dem Ammo-

niumoxyd; in ersterem Falle enthalten sie sauerstoffhaltige Radicale, in letzterem Falle können sie auch nur sauerstofffreie Radicale enthalten, während der Sauerstoff ausserhalb des Radicals sich befindet. Die Ammoniakbasen vereinigen sich mit Säurehydraten und Wasserstoffsäuren (wie das Ammoniak) ohne Abscheidung von Wasser; letztere dagegen scheiden unter denselben Umständen Wasser ab.

Die Ammoniumbasen hat man noch nicht fertig gebildet in der Natur gefunden; sie entstehen bei der Behandlung der Nitrilbasen mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale. Bringt man z. B. Triäthylamin, $C_{12}H_{15}N$, mit Jodäthyl zusammen, so entsteht beim Erwärmen der Mischung Jodteträthylammonium:

$$N \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + C_4H_5J = N \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} J.$$

Die Jodverbindungen der Ammoniumbasen werden durch Kali nicht zersetzt, aber durch Silberoxyd lässt sich das Jod abscheiden, während das Teträthylammonium sich mit Sauerstoff verbindet und im Wasser löst:

$$C_{16}H_{20}NJ + AgO + HO = C_{16}H_{20}NO + HO + AgJ.$$

Die sauerstoffhaltigen Ammoniakbasen sind meist feste Körper, die beim Erhitzen gewöhnlich nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Sie besitzen zum Theil eine entschieden alkalische Reaction, andere dagegen wirken auf Lackmustinctur nicht, und heben die saure Reaction der Säuren nicht auf.

Die meisten dieser Basen kommen in der Natur fertig gebildet vor. Sie sind zum Theil starke Gifte, oder wirken in geringerer Menge heilkräftig.

Wir wollen nur eine Ammoniumbase, aber folgende Ammoniakbasen näher beschreiben: Chinin, Morphin, Caffeïn, Kreatinin, Glycocoll und Harnstoff.

Teträthylammoniumoxyd.

883. Wir haben oben angegeben, auf welche Weise man das Jodteträthylammonium erhält. Es ist in Wasser und Alkohol löslich und scheidet sich aus den Lösungen in grossen, farblosen Krystallen ab. Das durch die Behandlung der wässerigen Lösung mit Silberoxyd erhaltene Teträthylammoniumoxyd krystallisirt beim Abdampfen in haarfeinen, sehr zerfliesslichen Prismen. Die Lösung desselben schmeckt wie verdünnte Kalilauge, greift die Haut an und verhält sich gegen Metalllösungen wie Kali. Beim Er-

hitzen zerfällt das Teträthylammoniumoxydhydrat in Triäthylamin, ölbildendes Gas und Wasser:

$$C_{16}H_{20}NO + HO = C_{12}H_{15}N + C_4H_4 + 2HO.$$

Chinin: $C_{40}H_{24}N_2O_4$.

884. In der Rinde der meisten Arten der Gattung Cinchona, welche man Chinarinden nennt, kommen zwei Alkaloïde vor, nämlich Chinin und Cinchonin. Um diese Alkaloïde darzustellen, zieht man die gelbe Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, engt die Lösung ein, und fällt die Alkaloïde durch Zusatz eines Alkalis. Durch Behandlung des Niederschlags mit Aether löst man das Chinin auf, während das Cinchonin hierbei ungelöst zurückbleibt, und erhält beim Verdunsten des Aethers das Chinin in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche 3 Aeq. Wasser enthalten, krystallisirt. Das Chinin löst sich in 200 Thln. kochendem Wasser; es besitzt einen sehr bitteren Geschmack und reagirt alkalisch. Durch Gerbstoff wird die Lösung desselben gefällt.

Das Chinin bildet mit den Säuren zwei Reihen von Salzen, nämlich einfach-saure und zweifach-saure Salze; erstere lösen sich in Wasser schwieriger als letztere, und krystalliren leicht. Das einfach-schwefelsaure Chinin hat die Formel: $C_{40}H_{24}N_2O_4 + HO . SO_3 + 8HO$.

Das zweifach-saure Salz besitzt die Formel: $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2(HO . SO_3) + 14HO$. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; die Lösungen sind farblos, zeigen aber einen blauen Schein (Fluorescenz). Das Chinin wird in seinen Salzen hauptsächlich in der Medicin als fieberwidriges Mittel angewendet.

Morphin: $C_{34}H_{19}NO_6$.

885. Das Morphin ist einer der wirksamen Bestandtheile des Opiums, worin ausser ihm noch 4 oder 5 Alkaloïde vorkommen. Man stellt es am einfachsten aus dem Opium durch Ausziehen mit kochendem Wasser dar, versetzt die Flüssigkeit mit Kalkmilch, engt sie ein, und fällt das in dem Kalkwasser gelöste Morphin durch Zusatz von Salmiak. Der Kalk verbindet sich hierbei nämlich mit der Chlorwasserstoffsäure des Salmiaks und macht Ammoniak frei, worin das Morphin nicht löslich ist.

Das Morphin bildet farblose, glänzende Krystalle, welche 2 Aeq. Wasser enthalten. Es löst sich in 500 Thln. siedendem Wasser, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, nicht in Aether. Die Salze des Morphins krystallisiren; sie lösen sich

in Wasser und Alkohol; sie schmecken sehr bitter und geben mit neutraler Eisenoxydlösung eine dunkelblau gefärbte Flüssigkeit.

Die Morphinsalze wirken stark narkotisch und werden in der Medicin häufig angewendet.

Caffeïn: $C_{16}H_{10}N_4O_4$.

886. Das Caffeïn, welches auch Theïn genannt wird, kommt in dem Kaffee und dem Thee vor. Man stellt es aus dem Thee in folgender Weise dar: Man kocht den Thee mit Wasser und etwas Kalk, versetzt die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und fällt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff. Beim Abdampfen der Lösung krystallisirt das Caffeïn in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche in der Kälte in Wasser und Weingeist nur schwer, in der Wärme aber leicht löslich sind. Es löst sich auch in Aether auf. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt es sich ohne Zersetzung sublimiren. Das Caffeïn gehört zu den schwächsten Basen, es reagirt nicht alkalisch und die Salze desselben werden schon durch Wasser zersetzt. Mit Zweifach-Chlorplatin giebt das chlorwasserstoffsaure Salz desselben ein schwerlösliches krystallinisches Doppelsalz von der Formel: $C_{16}H_{10}N_4O_4 . HCl + PtCl_2$.

Kreatinin: $C_8H_7N_3O_2$.

887. Das Kreatinin kommt in dem Harn der Säugethiere, und in geringer Menge in den Muskeln der Wirbelthiere vor. Man stellt es leicht aus dem Menschenharn dar, indem man denselben eindampft, mit Kalkmilch neutralisirt und zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Chlorcalcium versetzt. Die Flüssigkeit wird von dem Niederschlag getrennt und mit Chlorzinklösung vermischt, worauf beim ruhigen Stehen körnige Krystalle von Kreatinin-Chlorzink, $C_8H_7N_3O_2 + ZnCl$, sich absetzen. Kocht man diese mit Bleioxydhydrat, so wird das Chlor und Zink abgeschieden und das Kreatinin löst sich auf, verwandelt sich aber zum Theil unter Aufnahme von Wasser in Kreatin. Dampft man die Lösung ein, und behandelt die zurückbleibenden Krystalle mit Alkohol, so löst sich nur Kreatinin auf, welches beim Verdunsten des Alkohols in Krystallen anschiesst.

Das Kreatinin bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen, löst sich in Wasser leicht auf, und reagirt alkalisch. Es verbindet sich mit den Säuren zu neutralen, krystallisirbaren Salzen.

Beim längeren Stehen einer Lösung des Kreatinins, sowie bei der Abscheidung desselben aus der Chlorzinkverbindung verwan-

delt sich das Kreatinin zum Theil in Kreatin ($C_8H_9N_3O_4$), indem es 2 Aeq. Wasser aufnimmt: $C_8H_7N_3O_2 + 2HO = C_8H_9N_3O_4$.

888. Das **Kreatin** ist ein nie fehlender Bestandtheil der Muskeln der Wirbelthiere, woraus es durch Ausziehen mit Wasser, Neutralisation mit Baryt und Eindampfen in farblosen Krystallen erhalten wird. Die Formel der Krystalle ist $C_8H_9N_3O_4 + 2HO$. Sie verlieren bei 100° 2 Aeq. Wasser, und werden hierbei weiss und undurchsichtig. Das Kreatin ist in kaltem Wasser nur schwer, leichter in warmem Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich. Es verbindet sich mit Säuren zu leicht löslichen, sauer reagirenden Salzen. Beim Kochen mit Säuren wird es in Kreatinin verwandelt.

Glycocoll: $C_4H_5NO_4$.

889. Das Glycocoll ist ein in vielen Thierstoffen als Paarling vorkommender Körper. Es lässt sich aus dem thierischen Leim, der Hippursäure und der in der Galle enthaltenen Cholsäure durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien abscheiden. Am besten stellt man es aus der Hippursäure dar; man kocht die Hippursäure einige Stunden lang mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wobei sie in Benzoësäure und Glycocoll zerfällt (853.). Man entfernt durch Eindampfen die Chlorwasserstoffsäure und Benzoësäure zum grössten Theil, kocht den Rückstand mit Wasser und Bleioxydhydrat, wodurch alle Chlorwasserstoffsäure und Benzoësäure in unlösliche Bleioxydverbindungen übergehen, und fällt das gelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoffgas. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das Glycocoll in farblosen, harten Krystallen aus. Sie lösen sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, und schmecken süss. Das Glycocoll reagirt nicht alkalisch. Es verbindet sich mit Säuren zu sauer reagirenden Salzen, bildet mit den Metalloxyden krystallisirte Verbindungen, in welchen 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd ersetzt ist (z. B. $C_4H_4NO_3 . CuO$), und geht mit vielen Salzen, namentlich den salpetersauren Salzen, krystallisirbare Doppelverbindungen ein (z. B. $C_4H_5NO_4 + KO . NO_5$).

Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2$.

890. Der Harnstoff ist eine in manchen Beziehungen dem Glycocoll ähnliche, sehr schwache Basis. Er findet sich in dem Harn der Thiere, am reichlichsten in dem der Fleischfresser, aber auch in anderen thierischen Flüssigkeiten. Man verdunstet den Harn und vermischt den syrupdicken Rückstand mit starker Sal-

petersäure, wobei ein krystallinischer Brei von salpetersaurem Harnstoff entsteht. Man reinigt denselben durch Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle, scheidet hierauf die Salpetersäure mit kohlensaurem Baryt von dem Harnstoff und dampft die Lösung ein. Aus dem Rückstand wird der Harnstoff mit Alkohol ausgezogen und durch Verdampfen krystallisirt erhalten.

Leichter erhält man denselben aus cyansaurem Kali, indem dieses mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt und eingedampft wird. Das hierbei anfangs entstehende cyansaure Ammoniak verwandelt sich nach kurzer Zeit in den isomeren Harnstoff (800.). Man dampft die Lösung ein, und zieht aus dem Rückstand den Harnstoff mit Alkohol aus.

Der Harnstoff krystallisirt in farblosen, langen Prismen; er löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, wenig in Aether. Er besitzt einen kühlenden Geschmack und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Bei 120° schmilzt er und zersetzt sich in wenig höherer Temperatur, wobei im Rückstand Cyanursäure bleibt. In Berührung mit faulenden Thierstoffen zerfällt er sehr schnell in Kohlensäure und Ammoniak; dies findet z. B. beim längeren Stehen des Harns statt. Diese Zersetzung erklärt sich leicht durch die Gleichung:

$$C_2H_4N_2O_2 + 2\,HO = 2\,CO_4 + NH_3.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff beim Erhitzen mit Kalihydrat oder concentrirter Schwefelsäure. Der Harnstoff verbindet sich mit den Säuren zu sauer reagirenden, krystallisirbaren Salzen; der salpetersaure Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2 . HO . NO_5$, ist durch seine Schwerlöslichkeit vor den anderen Salzen ausgezeichnet. Er verbindet sich ferner mit vielen Salzen zu Doppelverbindungen: er bildet z. B. mit Kochsalz eine in glänzenden Prismen krystallisirte Verbindung: $NaCl + C_2H_4N_2O_2 + 2\,HO$, welche beim Abdampfen von Menschenharn gewöhnlich auskrystallisirt.

IV. Indifferente organische Verbindungen.

891. Die unter dieser Bezeichnung gewöhnlich zusammengefassten Körper sind wesentlich von einander verschieden, so dass man sie wieder in mehrere Unterabtheilungen zu bringen

hat. Wir unterscheiden nämlich: Kohlenhydrate, Glucoside, Farbestoffe, Bitterstoffe, ätherische Oele, Harze und eiweissartige Stoffe.

Sogenannte Kohlenhydrate.

892. Zu dieser, nur sehr uneigentlich Kohlenhydrate genannten, natürlichen Familie gehört eine Anzahl von Körpern, welche sämmtlich 12 Aeq. Kohlenstoff und ausserdem nur noch Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie im Wasser enthalten. Sie gehören zu den wichtigsten Bestandtheilen der Pflanzen, kommen aber zum Theil auch in Thieren vor. Sie werden alle durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt, wobei sie meist die Elemente des Wassers aufnehmen.

Es gehören hierzu: Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Gummi, Dextrin, Stärkmehl und Holzfaser.

Rohrzucker: $C_{12}H_{11}O_{11}$.

893. Der Rohrzucker findet sich in den Pflanzensäften, besonders denen des Stammes, gelöst; in vorzüglicher Menge kommt er im Zuckerrohr und den Runkelrüben vor. Der durch Auspressen erhaltene Saft dieser Pflanzen wird mit Kalkmilch geklärt und rasch eingedampft, wo beim Erkalten der Rohrzucker auskrystallisirt. Er wird durch Umkrystallisiren, Behandeln mit Kalk und Eiweiss, sowie mit Thierkohle gereinigt. Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen schiefen Säulen; er löst sich in $1/3$ kaltem Wasser, leichter in heissem; in Alkohol ist er weniger leicht löslich. Er schmeckt rein süss. Beim Erhitzen schmilzt er, und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse (Gerstenzucker), welche erst nach längerer Zeit sich wieder in krystallinischen Zucker verwandelt. Erhitzt man ihn über seinen Schmelzpunkt (auf 200°), so verliert er 2 Aeq. Wasser und geht hierdurch in Caramel, $C_{12}H_9O_9$, über, welcher sich nicht wieder in Zucker zurück verwandeln lässt.

Der Rohrzucker geht mit Kalk, Baryt und einigen anderen Metalloxyden in Wasser lösliche Verbindungen ein. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er in eine schwarze Masse verwandelt (verkohlt).

Traubenzucker: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$.

894. Der Traubenzucker kommt in vielen süssen Früchten, im Honig, und in geringer Menge im Blut vor; er entsteht aus allen Körpern dieser Gruppe, wenn sie mit sehr verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht werden.

Der Traubenzucker krystallisirt schwierig in, aus kleinen Körnern zusammengesetzten, blumenkohlartigen Massen. Die Krystalle enthalten 2 Aeq. Wasser, welches sie bei 100° verlieren, wobei sie schmelzen. Er löst sich in $1\frac{1}{3}$ Thl. kaltem Wasser, und schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Durch alkalische Basen wird er viel leichter als der Rohrzucker zersetzt; mit Chlornatrium bildet er eine schön krystallisirte Verbindung:

$$2\,(C_{12}H_{12}O_{12})\,.\,2\,HO + NaCl.$$

Beim Erhitzen verwandelt er sich in Caramel. Mit Kupfervitriol und Kali versetzt, reducirt er, schon in der Kälte, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf, indem er damit eine gepaarte Säure bildet.

Die den Traubenzucker vor Allem charakterisirende Eigenschaft ist die, in Berührung mit Hefe in Alkohol und Kohlensäure zu zerfallen (857.). Alle anderen Zuckerarten gähren erst, nachdem sie sich zuvor in Traubenzucker verwandelt haben.

In dem Honig, sowie in den Fruchtsäften kommt eine Modification des Traubenzuckers vor, welche sich von demselben dadurch unterscheidet, dass sie nicht krystallisirt und die Polarisationsebene nach links dreht, während der Traubenzucker wie der Rohrzucker eine Drehung nach rechts bewirken. Man nennt den unkrystallisirbaren Zucker **Fruchtzucker** (Glucose).

Milchzucker: $C_{12}H_{12}O_{12}$.

895. Diese Zuckerart kommt in der Milch der Säugethiere vor, und wird im Grossen durch Abdampfen der süssen Molken gewonnen.

Der Milchzucker krystallisirt in harten, vierseitigen Prismen; er bedarf 6 Thle. kaltes und $2\frac{1}{2}$ Thl. kochendes Wasser zur Lösung; in Alkohol ist er unlöslich. Er schmeckt schwach süss. Beim Erhitzen auf 130° verliert er 1 Aeq. Wasser. Gegen Kupfervitriol und Kali verhält er sich wie Traubenzucker. Er geht mit Basen Verbindungen ein, und wird durch Säuren schon in der Kälte in Traubenzucker übergeführt.

Gummi: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

896. Unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Gummi begreift man eine Anzahl von Stoffen, welche mit kaltem Wasser eine dickflüssige und klebrige Auflösung oder Mischung bilden, und durch Alkohol daraus niedergeschlagen werden. Man findet hierbei einen wesentlichen Unterschied, indem einige Gummiarten eine filtrirbare Lösung geben, die anderen in Wasser nur aufquellen, ohne sich wirklich zu lösen. Erstere Körper nennt man Gummi im engeren Sinne, während die letzteren mit dem Namen Pflanzenschleim bezeichnet werden.

Das eigentliche Gummi, auch Arabin genannt, ist in dem Safte vieler Pflanzen gelöst, und wird von denselben häufig an der Rinde ausgeschieden, wo es eintrocknet. Besonders reichlich quillt es aus manchen Arten der Gattung Acacia aus; es wird gesammelt und als arabisches Gummi in den Handel gebracht.

Das Arabin bildet farblose oder gelbliche Massen, von glasartigem Glanz und muschligem Bruch. In kaltem Wasser löst es sich vollständig auf, und trocknet zu einer gesprungenen, durchsichtigen Masse ein. Das Gummi besitzt einen faden Geschmack und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In einer mit Kupfervitriol und Kali versetzten Gummilösung entsteht ein bläulicher Niederschlag, welcher beim Kochen nicht braun wird. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt die Gummilösung einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Gummi mit Bleioxyd, $C_{12}H_{10}O_{10} + PbO$. Die Zusammensetzung des Gummis nach dem Trocknen bei 100° ist $C_{12}H_{11}O_{11}$; bei 130° verliert dasselbe 1 Aeq. Wasser.

Eine Gummilösung dreht die Polarisationsebene links.

Von concentrirter Salpetersäure wird es lebhaft angegriffen, und es scheidet sich in Wasser unlösliche Schleimsäure aus.

Von diesem Arabin wesentlich verschieden, aber von gleicher Zusammensetzung, ist das Stärkegummi oder das Dextrin. Es entsteht beim Erhitzen des Stärkmehls für sich (oder nachdem es mit 2 Proc. Salpetersäure befeuchtet ist) auf 150 bis 200°. Es löst sich schon in kaltem Wasser zu einer dicken Flüssigkeit auf, welche mit Kupferoxydlösung und Kali die Reaction des Traubenzuckers (894.) zeigt und die Polarisationsebene nach rechts dreht. Mit Salpetersäure liefert es keine Schleimsäure, sondern, wie auch der Zucker, Oxalsäure.

Das Dextrin wird jetzt in Fabriken häufig bereitet, und ersetzt das arabische Gummi in vielen Fällen.

Stärkmehl (Amylum): $C_{12}H_{10}O_{10}$.

897. Das Stärkmehl kommt in den Zellen der Pflanzen in rundlichen Massen, von verschiedener Form und Grösse, abgelagert vor. Unter dem Mikroskop erscheint z. B. das Kartoffelstärkmehl in ovalen Körnern, die aus um den Punkt *a* concentrisch abgelagerten Schichten bestehen (Fig. 180). Man gewinnt es aus den Pflanzentheilen, in welchen es am reichlichsten sich findet, z. B. den Kartoffelknollen, den Körnern des Getreides, indem man sie auf einem Reibeisen reibt, oder in Mühlen mahlt, wodurch die Zellen zerrissen werden, so dass ihr Inhalt sich in Wasser vertheilen lässt. Durch ein feines Sieb trennt man die gröberen Pflanzentheile von dem durch Stärkmehl milchig getrübten Wasser. Beim ruhigen Stehen setzt sich das Stärkmehl auf dem Boden des Gefässes aus dem Wasser ab, und wird durch wiederholtes Vertheilen in Wasser, durch Schlemmen, von anderen beigemengten Pflanzentheilen befreit.

Fig. 180.



Das Stärkmehl ist in kaltem Wasser unlöslich, quillt in kochendem Wasser auf (Kleister), wobei die einzelnen Körnchen anschwellen und zerplatzen, ohne sich jedoch zu lösen. In Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich. Durch Jod wird es intensiv blau gefärbt, sowohl die unveränderten Körner, als auch die aufgequollenen. Beim Erhitzen verschwindet die Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein.

Beim Erhitzen für sich, auf 150 bis 200°, wird es, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, in Dextrin (896.) übergeführt. Dasselbe geschieht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, sowie durch ein in dem gekeimten Getreide (Malz) enthaltenes Ferment, welches man Diastase nennt. Das Dextrin ist bei dieser Verwandlung indessen nur eine Zwischenstufe, indem dasselbe unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser rasch weiter in Traubenzucker übergeführt wird.

Pflanzenfaser (Cellulose): $C_{12}H_{10}O_{10}$.

898. Bei der Betrachtung aller Pflanzentheile unter dem Mikroskop findet man sie aus verschieden geformten Zellen zusammengesetzt, welche im Inneren theils mit flüssigen, theils mit festen Körpern (z. B. Stärkmehl) angefüllt sind. Die Wand dieser Zellen besteht bei allen Pflanzen aus dem nämlichen Stoff, der daher den Namen Cellulose erhalten hat.

Die reine Cellulose ist durchscheinend, farblos, in Wasser, Alkohol und Aether, sowohl in der Kälte als in der Wärme, unlöslich. Verdünnte Säuren und Alkalien verändern anfangs die Cellulose nicht, lösen sie aber mit der Zeit beim Kochen auf. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich hierauf vollständig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken ab, welche wie das Stärkmehl durch Jod blau gefärbt werden. Man hat diesen Körper deshalb Amyloïd genannt. Befeuchtet man daher Pflanzenzellen mit Jodlösung, und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sie sich blau.

Man gewinnt die Pflanzenfaser aus den Pflanzen, indem man die damit vermengten Stoffe auflöst; die möglichst fein zertheilten Pflanzen werden zuerst mit verdünnter Kalilauge, hierauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wiederholt behandelt, bis alle anderen Stoffe entfernt sind. Das feine Filtrirpapier ist möglichst reine Cellulose.

899. Eine merkwürdige Verwandlung erleidet die Pflanzenfaser durch eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Ohne sich darin zu lösen oder ihre Form zu ändern, verwandelt sie sich hierbei in eine Nitroverbindung, das sogenannte Pyroxylin oder die Schiessbaumwolle. Man taucht gereinigte Baumwolle in eine Mischung von 1 Thl. rauchender Salpetersäure (oder auch Salpeter) und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt sie einige Minuten darin, und wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie damit aus und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Pyroxylin ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Aether oder Essigäther auf (Collodium), und bleibt beim Verdunsten der Lösung als durchsichtige, zusammenhängende Haut zurück. Das Pyroxylin verbrennt bei der Berührung mit einem glühenden Körper, plötzlich unter schwacher Verpuffung, ohne Kohle zu hinterlassen. Man hat es als Ersatzmittel des Pulvers vorgeschlagen.

Die Zusammensetzung des Pyroxylins ist: $C_{12} \left. \begin{matrix} H_7 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O_{10}$, und seine Bildung wird durch die Gleichung:

$$C_{12}H_{10}O_{10} + 3\,(HO\,.\,NO_5) = C_{12}H_7N_3O_{22} + 6\,HO,$$

dargestellt. Der grosse Sauerstoffgehalt erklärt die vollständige Verbrennbarkeit desselben in geschlossenen Räumen.

Gepaarte Zuckerverbindungen (Glucoside).

900. Viele in den Pflanzen vorkommende Stoffe sind durch die Eigenschaft charakterisirt, bei ihrer Zersetzung durch verdünnte Säuren in Glucose (Traubenzucker) und einen zweiten Stoff zu zerfallen, der meistens saurer Natur, zuweilen auch indifferent ist. Dieselbe Spaltung findet beim Zusammenkommen mit gewissen Fermenten statt, häufig auch bei der Behandlung mit Alkalien. Man nennt diese Stoffe **Glucoside**.

Als Beispiel führen wir die Gerbsäuren (Gerbstoffe) an, von welchen besonders die in den Galläpfeln vorkommende Säure genauer bekannt ist.

Galläpfel-Gerbsäure: $3\,HO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31}$.

901. Zieht man gepulverte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether aus, am besten in einer langen unten mit Baumwolle lose verstopften Röhre *A*, die auf den Hals einer Glasflasche *B* passt (Fig. 181), so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die untere ist dick, syrupartig und stellt eine concentrirte Lösung von Gerbsäure dar, die obere besteht aus Aether, der wenig gelöst enthält. Trocknet man die syrupdicke Schicht im Wasserbade, so bläht sie sich auf und hinterlässt die Gerbsäure als glänzende, poröse, gelbliche Masse. Die Gerbsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig in Aether. Durch Schütteln mit Wasser wird sie der ätherischen Lösung entzogen, sowie umgekehrt Aether sie aus der wässerigen Lösung grossentheils als einen Syrup abscheidet. In gleicher Weise scheiden Mineralsäuren und viele Salze die Gerbsäure aus der wässerigen Lösung ab, da sie

Fig. 181.



in säure- oder salzhaltigem Wasser nicht löslich ist. Sie reagirt sauer und bildet mit den Basen Salze, von welchen hauptsächlich die mit Alkalien und Erdalkalien in Wasser löslich sind. Eisenoxydlösungen geben einen schwarzen Niederschlag, der in Wasser fein zertheilt die gewöhnliche Dinte darstellt.

Sehr wichtig ist die Eigenschaft der Gerbsäure, durch Leimlösung gefällt zu werden; es scheidet sich hierbei ein zäher farbloser flockiger Niederschlag ab, der in Wasser nicht löslich ist. Auch mit der thierischen Haut vereinigt sich die Gerbsäure, und sie wird dadurch völlig aus ihren Lösungen abgeschieden. Die thierische Haut wird dadurch gegerbt, d. h. sie geht in einen der Fäulniss nicht fähigen, zähen und festen Körper, in **Leder**, über.

Kocht man Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt sie allmälig in Glucose und Gallussäure:

$$C_{54}H_{22}O_{34} + 8\,HO = C_{12}H_{12}O_{12} + 3\,(C_{14}H_6O_{10}).$$

Die Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$, krystallisirt beim Erkalten in farblosen seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser nur wenig, leichter in warmem löslich sind. Sie reagirt sauer und sättigt 3 Aeq. Metalloxyd. Mit Eisenoxydlösung giebt sie, wie die Gerbsäure, einen schwarzen Niederschlag, aber sie fällt die Leimlösung nicht. Die Gallussäure entsteht auch aus der Gerbsäure durch Einwirkung der Fermente. Lässt man z. B. gepulverte Galläpfel, mit Wasser angefeuchtet, an der Luft stehen, so findet bald eine Gährung statt, wobei die Gerbsäure in Gallussäure und Zucker zerfällt. Letzterer kann selbst die Alkoholgährung erleiden.

Salicin: $C_{26}H_{18}O_{14}$.

902. Das Salicin kommt in der Weidenrinde vor und wird daraus dargestellt, indem man sie mit Wasser auskocht, die Flüssigkeit mit Bleioxyd versetzt, und, nachdem das gelöste Bleioxyd wieder durch Schwefelsäure entfernt ist, zur Krystallisation abdampft.

Das Salicin krystallisirt in seideglänzenden weissen Nadeln, schmeckt sehr bitter und löst sich in heissem Wasser und in Alkohol leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es in blutrother Farbe.

Es zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in **Saliretin**, $C_{14}H_6O_2$, und **Zucker**, $C_{12}H_{12}O_{12}$, welcher letztere als

näherer Bestandtheil des Salicins angesehen werden muss. Die Zersetzung wird dargestellt durch die Gleichung:

$$C_{26}H_{18}O_{14} = C_{14}H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das in den süssen und den bitteren Mandeln enthaltene Ferment, die Synaptase, bewirkt beim Zusammenkommen mit Salicin die Zerlegung desselben in Zucker und Saligenin, $C_{14}H_8O_4$.

Das Salicin wird häufig in der Medicin, zum Theil als Ersatzmittel des Chinins, angewendet.

Farbestoffe.

903. Die in diese Gruppe gehörigen organischen Stoffe kommen in dem Pflanzenreich, seltener auch im Thierreich fertig gebildet vor, oder sie entstehen in chemischen Processen. Sie sind grossentheils krystallisirbar, gelb, roth, blau, selten grün gefärbt. Sie besitzen zum Theil schwach saure Eigenschaften, andere sind vollkommen neutral. Durch die Einwirkung des Lichtes werden sie bei Gegenwart von Wasser zerstört; in ähnlicher Weise werden sie durch Chlor (70.) zersetzt, und schwefelige Säure vereinigt sich mit ihnen zu farblosen Verbindungen. Das Bleichen der verschiedenen Stoffe durch Chlor, schwefelige Säure u. s. w. ist auf diese Eigenschaften der Farbestoffe gegründet. Viele Farbestoffe gehen eine eigenthümliche Verbindung mit der Pflanzen- oder Thierfaser ein; die Faser entzieht diese Farbestoffe ihren Lösungen und färbt sich. Andere Farbestoffe verbinden sich nicht unmittelbar mit der organischen Faser, sondern die Färbung der Faser wird durch einen Stoff (Beizmittel) vermittelt, welcher sowohl zu der Faser als zu dem Farbestoff Verwandtschaft besitzt und mit beiden unlösliche Verbindungen eingeht. Eines der gewöhnlichen Beizmittel ist die essigsaure Alaunerde, welche beim Kochen basisch essigsaure Alaunerde abscheidet, die sich mit der organischen Faser vereinigt, und da sie Verwandtschaft zu Farbestoffen hat, diese aus ihren Lösungen aufnimmt. Die Thierfaser (Wolle z. B.) ist vor der Pflanzenfaser noch durch ihre Verwandtschaft zu manchen Säuren (z. B. Indigblauschwefelsäure) ausgezeichnet, welche sie aus der wässerigen Lösung derselben aufnimmt. Meistens wird bei dem Färben des Zeuges dasselbe zuerst in die Beize gebracht, wodurch es sich mit dem basischen Salze verbindet, und hierauf in die Farbestofflösung ein-

getaucht, wobei der Farbestoff sich auf das Zeug niederschlägt und durch Waschen nicht mehr entfernt werden kann.

Wir wollen zwei der wichtigsten Farbestoffe, nämlich das Alizarin und das Indigblau, näher beschreiben.

Alizarin: $C_{20}H_6O_6$.

904. Das Alizarin wird aus der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) gewonnen, lässt sich aber nur schwierig in grösserer Menge daraus darstellen. Am einfachsten vermischt man die gepulverte Krappwurzel mit concentrirter Schwefelsäure, wäscht die schwarz gewordene Masse (Garancine) mit Wasser aus, trocknet und erhitzt sie. Das Alizarin sublimirt hierbei in langen, glänzenden, rothgefärbten Nadeln. Es löst sich in kochendem Wasser nur wenig auf, leicht in Alkohol und Aether mit gelber Farbe. Es krystallisirt aus Alkohol in goldähnlichen Blättchen, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, die es bei 100° verliert. Verdünnte Alkalien lösen es mit prächtig purpurner Farbe auf; die Lösung erscheint in zurückgeworfenem Licht rein blau gefärbt. Mit Kalk- und Barytsalzen giebt sie blaue Niederschläge, welche eine wechselnde Zusammensetzung besitzen. Eine ammoniakalische Lösung von Alizarin wird von Alaunlösung in rothen Flocken gefällt.

Das Alizarin löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung auf, und wird durch Wasser wieder daraus gefällt.

Das Alizarin ist in der frischen Krappwurzel nicht fertig gebildet, sondern entsteht erst durch einen Gährungsprocess aus einem gelben Stoffe, welcher hierbei in Alizarin und Traubenzucker zerfällt. Das Alizarin liefert die schönen und dauerhaften Krappfarben, namentlich das schöne Türkischroth.

Indigblau: $C_{16}H_5NO_2$.

905. Das Indigblau ist der Hauptbestandtheil des im Handel vorkommenden Indigos, und lässt sich daraus leicht in reinem Zustande gewinnen. In eine verschliessbare Flasche bringt man 4 Thle. Indigo, 4 Thle. Traubenzucker und 6 Thle. concentrirte Natronlauge, welche vorher mit 200 Thln. Wasser verdünnt wurde, und lässt die Mischung verschlossen stehen. Das Indigblau löst sich hierbei unter Entfärbung auf, indem es in Indigweiss übergeht; der Traubenzucker oxydirt sich nämlich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, und der Wasserstoff desselben verbindet sich mit dem Indigblau zu Indigweiss, $C_{16}H_6NO_2$. Giesst man nach längerem Stehen die klare Flüssigkeit ab, so

färbt sie sich, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, blau, und das Indigblau scheidet sich in feinzertheiltem Zustande ab. Der Sauerstoff der Luft entzieht dem Indigweiss 1 Aeq. Wasserstoff, wodurch es wieder in Indigblau übergeht.

Das Indigblau ist in feinzertheiltem Zustande ein blaues Pulver, welches beim Drücken oder Reiben fast metallisch kupferglänzend wird; es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt es sich ohne bedeutenden Rückstand, und verwandelt sich in einen purpurnen Dampf, welcher an kalte Gegenstände in purpurfarbigen Krystallen sich absetzt.

Es wird weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau mit tief blauer Farbe unter Bildung einer gepaarten Säure, der Indigblauschwefelsäure, $HO \cdot C_{16}H_4NO \cdot 2SO_3$, auf. Verdünnt man die Lösung mit Wasser und legt Wolle hinein, so entzieht diese der Flüssigkeit alle Indigblauschwefelsäure, und färbt sich dadurch tief blau. Neutralisirt man die Lösung dagegen mit kohlensaurem Kali, so schlägt sich indigblauschwefelsaures Kali als blaues Pulver nieder. Dieses Salz wird im Grossen bereitet und führt den Namen Indigcarmin.

906. Indigweiss: $C_{16}H_6NO_2$. Das Indigweiss entsteht aus dem Indigblau durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasserstoff. Dies geschieht nur in alkalischer Lösung, bei Gegenwart leicht oxydirbarer Stoffe, wie Traubenzucker, Eisenoxydul u. s. w., welche den Sauerstoff des Wassers aufnehmen. Das Indigweiss ist in Wasser nicht löslich, wird aber von alkalischen Flüssigkeiten leicht aufgenommen. Man nennt die Lösungen des Indigweisses in Alkalien oder alkalischen Erden Indigküpen; wir haben oben eine solche beschrieben, eine andere erhält man aus Indigo, Kalkmilch und schwefelsaurem Eisenoxydul.

Der Indigo wird hauptsächlich in heissen Ländern (z. B. Ostindien) aus den Blättern und Stengeln der Indigpflanze (*Indigofera*) dargestellt. Diese enthalten im lebenden Zustande kein Indigblau, sondern dasselbe entsteht erst in Folge eines Gährungsprocesses. Man bringt die Blätter und Zweige mit Wasser in gemauerte Behälter, worin bald eine Gährung eintritt; die Flüssigkeit enthält hierauf Indigweiss gelöst; sie wird nach einiger Zeit in andere Behälter abgezapft und darin durch Schlagen mit hölzernen Schaufeln schnell mit der Luft in Berührung gebracht, wodurch das gelöste Indigweiss in unlösliches Indigblau übergeführt wird, welches man sammelt und in den Handel bringt.

Zum Färben mit Indigo wendet man meistens die Indigküpen, seltener die Auflösung des Indigblaus in Schwefelsäure an.

Bitterstoffe, Süssstoffe.

907. Eine Anzahl krystallisirter, indifferenter Stoffe, von wenig ausgeprägtem chemischem Charakter, die durch bitteren Geschmack in den Pflanzen sich bemerklich machen, hat man Bitterstoffe genannt; wir beschreiben mit ihnen andere süssschmeckende Stoffe, welche von den Zuckerarten dadurch verschieden sind, dass sie nicht in Glucose verwandelt werden können, daher der Alkoholgährung nicht fähig sind, und meistens Wasserstoff und Sauerstoff nicht zu gleichen Aequivalenten enthalten.

Es sind wohl alle gepaarte Verbindungen, welche aber statt eines Kohlehydrats andere Paarlinge enthalten, wodurch sie von den Glucosiden verschieden sind.

Zu den Bitterstoffen rechnet man das Athamanthin, Peucedanin (aus *Peucedanum officinale*, *Imperatoria Struthium*), Pikrotoxin (aus den Kokkelskörnern), Aloïn (aus Aloë) u. a. Zu den Süssstoffen zählt man Mannit, Dulcit, Quercit (aus den Eicheln), Inosit (Muskelzucker) u. a.

Athamanthin: $C_{24}H_{15}O_7$.

908. Der ätherische Auszug der Wurzeln und Samen von *Athamantha Oreoselinum* hinterlässt beim Verdampfen das Athamanthin als ein Oel, welches nach einiger Zeit zu farblosen vierseitigen Prismen erstarrt. Es schmilzt bei 79°, ist aber nicht unzersetzt flüchtig. In Alkohol und Aether ist es löslich, nicht im Wasser. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt es in Valeriansäure und Oreoselon, $C_{14}H_5O_3$, nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{15}O_7 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{14}H_5O_3.$$

Das Oreoselon bildet farblose Krystalle ohne Geruch und Geschmack, die in Wasser unlöslich sind, aber von Alkohol und Aether, wenngleich schwierig, gelöst werden. Beim Kochen mit Salzsäure wird das Oreoselon, unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in Oreoselin, $C_{14}H_6O_4$, verwandelt, welches dem Oreoselon in seinen Eigenschaften nahe kommt.

Das Oreoselin findet sich auch als Paarling in dem Peuce-

danin; dieses spaltet sich nämlich in Angelikasäure und Oreoselin.

Mannit: $C_{12}H_{14}O_{12}$.

909. Der Mannit kommt in dem Pflanzenreich sehr verbreitet vor; in reichlicher Menge ist er in der Manna (aus *Fraxinus Ornus*) enthalten; er lässt sich künstlich aus Zucker darstellen, wenn man denselben mit Kreide und Käse bei niederer Temperatur stehen lässt. Neben Milchsäure bildet sich hierbei eine ansehnliche Menge von Mannit.

Aus der Manna stellt man den Mannit durch Behandlung mit kochendem Alkohol dar. Beim Erkalten krystallisirt der Mannit in feinen seideglänzenden Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, nicht in Aether. Er besitzt einen schwach süssen Geschmack und wirkt gelinde abführend. Mit Hefe versetzt, gährt er nicht, auch scheidet er in alkalischer Lösung aus Kupferoxydsalzen kein Kupferoxydul ab, wie die Zuckerarten.

Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu Mannit-Schwefelsäure: $3\,HO\,.\,C_{12}H_{11}O_9\,.\,6\,SO_3$. Durch ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird er in Nitromannit, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\6\,NO_4\end{matrix}\right\}O_{12}$, verwandelt, welcher in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Derselbe verpufft leicht beim Erhitzen oder durch einen kräftigen Schlag.

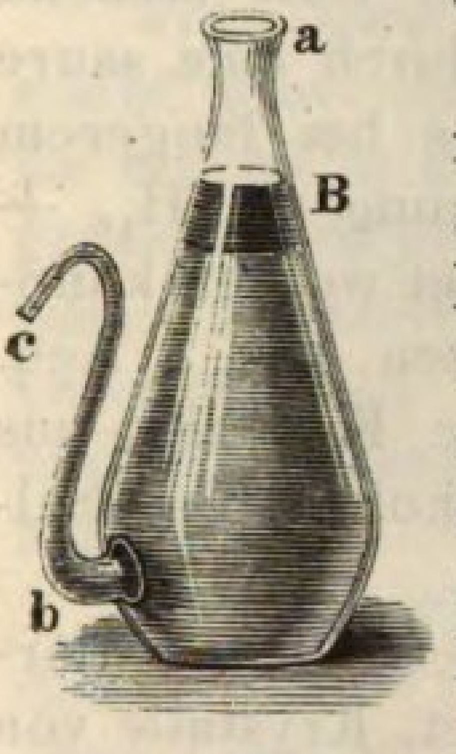
Aetherische Oele.

910. Mit dem Namen **ätherische** oder **flüchtige Oele** bezeichnet man eine Reihe organischer Stoffe, welche bei der gewöhnlichen Temperatur meistens flüssig, seltener fest sind, und in letzterem Falle beim Erhitzen unzersetzt schmelzen, für sich ohne Zersetzung flüchtig sind, und auch beim Erhitzen mit Wasser mit den Dämpfen desselben übergehen. Sie besitzen einen starken, theils angenehmen, theils widrigen Geruch und einen brennenden Geschmack. In Wasser sind sie kaum löslich, doch ertheilen sie demselben ihren Geruch, aber in Alkohol und Aether, sowie in fetten Oelen lösen sie sich leicht auf.

Sie kommen fast ausschliesslich in den Pflanzen vor, und werden aus ihnen gewonnen, indem man die ölreichen Pflanzen-

theile mit Wasser in Destillirblasen zum Kochen erhitzt, wobei mit den Wasserdämpfen das flüchtige Oel übergeht. Das milchige Destillat trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die untere meistens aus wenig Oel enthaltendem Wasser, die obere aus dem ätherischen Oel besteht, das man abnimmt. Man wendet hierbei zweckmässig die sogenannten Florentiner Flaschen (Fig. 182) an, in welchen das leichte ätherisehe Oel sich oben bei *B* sammelt, während das Wasser durch die gekrümmte Röhre *bc* von unten abfliesst.

Fig. 182.



Gewöhnlich ist das hierdurch erhaltene flüchtige Oel ein Gemenge mehrerer organischen Stoffe; erhitzt man es für sich, so destillirt zu Anfang ein Kohlenwasserstoff über; der Siedepunkt steigt aber allmälig, und es geht später neben dem Kohlenwasserstoff ein auch Sauerstoff enthaltendes Oel über, welches man durch fractionirte Destillation trennen kann. Einige ätherische Oele bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel.

Eine Anzahl ätherischer Oele, oder diesen nahestehender Stoffe, entsteht bei manchen chemischen Processen, besonders bei der trocknen Destillation organischer Körper, sowie durch Gährungsprocesse. Wir bringen die ätherischen Oele in drei Abtheilungen: 1) Kohlenwasserstoffe, 2) sauerstoffhaltige, und 3) schwefelhaltige Oele.

Kohlenwasserstoffe.

911. Die sauerstofffreien ätherischen Oele zeigen ein geringeres specif. Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt als die sauerstoffhaltigen Oele, mit welchen sie häufig gemengt vorkommen. Die einfachste Weise, sie von letzteren zu trennen, besteht darin, dass man das Gemenge mit Kalihydrat erhitzt, wodurch das sauerstoffhaltige Oel in eine Säure verwandelt wird, welche mit dem Kali verbunden bleibt, während der Kohlenwasserstoff unzersetzt sich verflüchtigt. Viele von ihnen besitzen dieselbe Zusammensetzung, welche sich am einfachsten durch die Formel C_5H_4 ausdrücken lässt. Es gehört hierher das

Terpentinöl: $C_{20}H_{16}$.

912. Aus Einschnitten in die Rinde verschiedener Nadelhölzer (besonders der Gattung Pinus) fliesst eine zähe Flüssigkeit, der sogenannte Terpentin, aus, ein Gemenge von Harz mit Terpentinöl, woraus man durch Destillation, für sich oder mit Wasser, das Terpentinöl gewinnt.

Das Terpentinöl ist eine dünne, leichte Flüssigkeit von 0,86 specif. Gewicht, welche bei 160° siedet. An der Luft stehend nimmt es allmälig Sauerstoff auf, und erhält dadurch eine saure Reaction. In Berührung mit Wasser scheidet es bei längerem Stehen Krystalle ab, welche ihrer Zusammensetzung ($C_{20}H_{16}$ + 6 HO) nach, als Hydrat des Terpentinöls betrachtet werden könnten; diese Krystalle verlieren aber beim Erhitzen nur 2 Aeq. Wasser. In grösserer Menge erhält man diese Krystalle aus einer Mischung von Terpentinöl mit etwas Alkohol und Salpetersäure.

Das Terpentinöl absorbirt eine grosse Menge trocknes Chlorwasserstoffgas, und scheidet, wenn man es erkaltet, Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Terpentinöl, $C_{20}H_{16}$ + HCl, ab, die man früher künstlichen Campher nannte. Durch kohlensaures Natron wird dieser Verbindung die Chlorwasserstoffsäure nicht entzogen.

Das Terpentinöl erleidet durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine merkwürdige isomere Umwandlung; es entstehen aus demselben zwei mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetzte Stoffe, Tereben und Colophen genannt, welche durch ihren Siedepunkt, sowie durch ihre Verbindungsverhältnisse von dem Terpentinöl wesentlich verschieden sind. Noch zwei andere isomere Oele entstehen bei der Destillation des chlorwasserstoffsauren Terpentinöls über Kalk, welchen man vorher zum Glühen erhitzt hat. Alle diese Oele sind besonders auch durch ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht unterschieden.

Sauerstoffhaltige Oele.

913. Sie kommen selten rein vor, sondern meistens mit Kohlenwasserstoffen vermengt, von welchen sie sich durch fractionirte Destillation trennen lassen, da sie schwerer flüchtig als

diese sind. Sie enthalten alle 2 Aeq. Sauerstoff, und verwandeln sich beim Erhitzen mit Kalihydrat in Säuren, wobei entweder 2 Aeq. Wasser oder 2 Aeq. Sauerstoff aufgenommen werden; in letzterem Fall entweicht der Wasserstoff gasförmig.

Seinen chemischen Eigenschaften nach gehört hierzu der

Campher: $C_{20}H_{16}O_2$.

914. Zum Unterschied von anderen ähnlichen Verbindungen nennt man den gemeinen Campher auch japanischen Campher. Er kommt in dem Holz von *Laurus Camphora* vor, zuweilen in grösseren Krystallen abgelagert. Man gewinnt ihn durch Destillation des Holzes mit Wasser in eisernen Gefässen, wobei der Campher sich in dem mit Stroh ausgekleideten Helm absetzt und durch abermalige Destillation über gebrannten Kalk gereinigt wird.

Der Campher ist bei gewöhnlicher Temperatur eine weisse, durchsichtige, krystallinische Masse, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur merkliche Dämpfe ausgiebt, wodurch er einen starken, charakteristischen Geruch verbreitet. Er sublimirt daher schon bei sehr niederer Temperatur (12.). Er schmilzt erst bei 175° und siedet bei 205°. Sein specif. Gewicht ist 0,985.

Erhitzt man den Campher in einer zugeschmolzenen Röhre mit Kalihydrat auf 300 bis 400°, so bildet sich campholsaures Kali: $C_{20}H_{16}O_2 + KO . HO = KO . C_{20}H_{17}O_3$. Beim Erwärmen mit wasserfreier Phosphorsäure werden dem Campher 2 Aeq. Wasser entzogen, und es destillirt ein Oel, $C_{20}H_{14}$, über, welches mit dem in dem Römisch-Kümmelöl vorkommenden Kohlenwasserstoff, den man Cymol genannt hat, identisch ist.

Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl.

915. Die aus den Samen von Anis, Fenchel, Sternanis, sowie den Blättern von Esdragon (*Artemisia Dracunculus*) durch Destillation mit Wasser erhaltenen Oele, enthalten als wesentlichen Bestandtheil einen gemeinsamen Stoff, der in reinem Zustande dargestellt dieselben Eigenschaften besitzt, gleichgültig aus welchem Oel er dargestellt wurde. Erkältet man Anisöl bis auf 0°, so erstarrt es fast vollständig zu dem Anisstearopten, $C_{20}H_{12}O_2$, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 18° und siedet bei 220°; specif. Gewicht 1,014.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure erhält man dar-

aus anisylige Säure, $C_{16}H_8O_4$, und Oxalsäure; erstere wird aber durch weitere Oxydation in Anisylsäure, $C_{16}H_8O_6$, verwandelt.

Schwefelhaltige ätherische Oele.

916. Die schwefelhaltigen Oele zeichnen sich durch ihren unangenehmen heftigen Geruch aus, der zu Thränen reizt. Sie finden sich in vielen Pflanzen (*Umbelliferen*, *Alliaceen*, *Cruciferen*) fertig gebildet, oder sie entstehen in Folge von Gährung beim Zusammenkommen der Pflanzentheile mit Wasser. Genauer bekannt sind das Knoblauchöl und das Senföl, welche beide dasselbe Radical, Allyl, C_6H_5, enthalten.

Das Allyl ist in dem Knoblauchöl mit Schwefel, C_6H_5S, in dem Senföl mit Schwefelcyan, $C_6H_5 . C_2NS_2 = C_8H_5NS_2$, verbunden.

917. Knoblauchöl: C_6H_5S. Es wird durch Destillation der Zwiebeln von Knoblauch (*Allium sativum*) mit Wasser als eine fast farblose, leichte, ölartige Schicht erhalten; in Wasser löst es sich wenig, leicht in Alkohol oder Aether. Mit salpetersaurem Silberoxyd in alkoholischer Lösung gemischt, scheidet es Schwefelsilber ab, vermengt mit farblosen Krystallen von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd, $C_6H_5O . AgO . NO_5$. Letztere lösen sich in Wasser und scheiden auf Zusatz von Ammoniak Allyloxyd als leichtes Oel ab.

918. Senföl (Schwefelcyanallyl), $C_8H_5NS_2$. Dieses Oel bildet sich in den schwarzen Senfsamen, sobald sie mit Wasser befeuchtet werden, durch Einwirkung eines Ferments auf einen anderen Bestandtheil (Myronsäure genannt). Bei der Destillation mit Wasser geht das Senföl über, und scheidet sich im Destillate als eine schwere, farblose Schicht unter dem Wasser ab. Es siedet bei 148°, sein specif. Gewicht beträgt 1,010. Es hat einen sehr heftigen Geruch, und die geringste Menge macht die Augen thränen.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat in zugeschmolzenen Röhren verwandelt es sich in Allyloxyd (und Schwefelcyankalium). Es lässt sich aus dem Knoblauchöl darstellen, indem man den Schwefel darin durch Schwefelcyan ersetzt.

Mit Ammoniak vereinigt es sich zu einer organischen Basis, dem Thiosinnamin, $C_8H_8N_2S_2$.

Harze.

919. Die Harze kommen nur in dem Pflanzenreich vor, und fliessen gewöhnlich bei Verletzungen der Rinde, in ätherischen Oelen gelöst, aus. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, spröde, selten krystallinisch, in reinem Zustande farblos, ohne Geschmack und Geruch. Beim Erwärmen werden sie zuerst weich, zähe und schmelzen später vollständig. Sie sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, selten in Aether auf. Sie enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und wenig Sauerstoff. Die meisten besitzen einen schwach sauren Charakter, und vereinigen sich mit den Alkalien zu löslichen, seifenartigen Verbindungen (Harzseife). Die Verbindungen mit anderen Metalloxyden sind in Wasser unlöslich. Mit Ausnahme der krystallisirenden Harze sind sie noch sehr wenig untersucht. Sie entstehen wahrscheinlich durch Oxydation aus den ätherischen Oelen.

920. Destillirt man aus dem Terpentin (912.) mit Wasser das Terpentinöl ab, so bleibt der gekochte Terpentin zurück; erhitzt man denselben, bis alles Wasser enfernt ist, so nennt man den Rückstand Colophonium. Es ist amorph spröde, erweicht bei etwa 70° und schmilzt bei 135°. Das Colophonium enthält zwei Säuren, die Pininsäure und Sylvinsäure, welche beide die Formel: $HO \cdot C_{40}H_{29}O_3$, besitzen; nur die letztere Säure krystallisirt; erstere bildet eine in Alkohol leicht lösliche amorphe Masse. Zerreibt man Colophonium in Weingeist, so lösen sich beide Säuren auf, und nach einiger Zeit krystallisirt die Sylvinsäure aus, während die Pininsäure gelöst bleibt.

Man kann annehmen, dass diese Säuren aus Terpentinöl durch die Einwirkung des Sauerstoffs nach folgender Gleichung entstanden sind: $2(C_{20}H_{16}) + O_6 = C_{40}H_{30}O_4 + 2HO$.

Eiweissartige Stoffe.

921. In dem thierischen Körper kommt eine Anzahl höchst zusammengesetzter Stoffe vor, welche hauptsächlich Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, stets aber auch geringe

Mengen von Schwefel, manche vielleicht auch Phosphor enthalten. Viele dieser Stoffe findet man auch in den Pflanzen. Man benennt diese Gruppe nach dem am allgemeinsten bekannten Stoff, dem Eiweiss. Die eiweissartigen (albuminartigen) Stoffe finden sich im Organismus der Thiere und Pflanzen theils in Flüssigkeiten gelöst, theils in fester Form abgeschieden, und sie sind im letzteren Falle organisirt. Die in Flüssigkeiten gelösten Stoffe werden durch verschiedene Einwirkungen aus den Lösungen abgeschieden und haben hierauf die Fähigkeit verloren, sich wieder zu lösen; sie sind, so viel man weiss, ohne Veränderung der Zusammensetzung, in unlösliche Modificationen verwandelt worden. Bei einigen Stoffen geschieht dies ohne weiteres Zuthun, sobald die Flüssigkeit dem lebenden Organismus entnommen wird; aus dem Blute scheidet sich z. B. sehr schnell ein farbloser, zäher Stoff ab, den man Fibrin (Blutfaserstoff) nennt. Andere werden durch Erwärmen ihrer Lösungen auf 60 bis 70° in unlöslicher Form gefällt: dies ist der Fall mit dem Eiweiss der Eier und dem Blutalbumin. Wieder andere gerinnen, wenn sie mit Fermenten in Berührung gebracht werden; das in der Milch gelöste Caseïn scheidet sich, wenn es mit Lab (dem Kälbermagen) zusammenkommt, bald in farblosen Flocken ab. Die löslichen Modificationen der eiweissartigen Stoffe werden auch durch Alkohol, Mineralsäuren, Gerbsäure und viele Metallsalze (z. B. Bleioxyd-, Kupferoxyd-, Quecksilberoxydsalze) gefällt und in unlösliche Modificationen verwandelt.

Die albuminartigen Stoffe lassen sich in der löslichen Modification durch Verdunsten der betreffenden Lösungen bei niederer Temperatur, die 50° nicht übersteigen darf, als durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche, geruch- und geschmacklose Massen darstellen, die in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

In der unlöslichen Modification sind es farblose, theils organisirte, theils flockige Massen, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich sind. In verdünntem Kali lösen sie sich auf, und Säuren scheiden sie wieder ab. Auch concentrirte Essigsäure löst sie auf; die Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen Niederschlag. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst sie in der Wärme unter Zersetzung; beim Kochen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung blau. Eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure färbt sie intensiv roth. Beim Erhitzen schmelzen sie erst in hoher Temperatur und zersetzen sich unter Schwärzung und Verbreitung eines unangenehmen Geruchs (nach verbranntem Horn).

Beim Verbrennen hinterlassen sie stets eine kleine Menge Asche, namentlich phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd.

Mit Salpetersäure färben sie sich gelb, und verwandeln sich in einen salpetersäurehaltigen Stoff, der in Alkalien mit rothbrauner Farbe sich löst (Xanthoproteïnsäure).

Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure liefern sie alle dieselben Producte, nämlich: flüchtige fette Säuren, Benzoësäure und deren Aldehyde, sowie im Rückstand Ammoniaksalze. In Berührung mit Wasser erleiden sie bei gewöhnlicher Temperatur bald freiwillige Zersetzung (Fäulniss), wobei Ammoniak, fette Säuren und einige nicht flüchtige krystallinische Stoffe entstehen.

Die chemische Formel der eiweissartigen Stoffe ist unbekannt; es sind gepaarte, äusserst zusammengesetzte Verbindungen.

Alphabetisches Register.

A.

Abtreiben, des Silbers 592.
Acetamid 708.
Aceton 706.
Acetonitril 708.
Aconitsäure 725.
Aepfelsäure 723.
Aequivalente, chemische 620.
" " thermische 650.
Aether 731.
Aetherarten 727.
Aetherschwefelsäure 734.
Aetherweinsäure 735.
Aethyl 730.
Aethyl-Alkohol 729.
Aethylamin 743.
Aethyloxyd 731.
Aethyloxyd, essigsaures 734.
" " gechlortes 736.
" " salpeterigsaures 734.
Aethyloxydhydrat 729.
Aethyloxyd-Kali 733.
Aetzkali 342.
Aetzkalk 398.
Affinität 5.
Aggregatzustand 4.
Akroleïn 737.
Alabaster 400.
Alaun 423.
Alaunerde 422.
Alaunerde, kieselsaure 427.
" " schwefelsaure 423.
Alaunerdesalze 423.
Alaunschiefer 426.
Alaunstein 427.
Albit 428.
Aldehyd 706.
Aldehyd-Ammoniak 707.
Algarothpulver 536.
Alizarin 759.
Alkalien, Einwirkung auf organische Substanzen 683.
Alkalimetalle 335.
Alkalimetrie 374.
Alkaloïde 739.
Alkohole 727.
Allyl 766.
Aluminium 420.
Alunit 427.
Amalgamationsverfahren 593.
Amalgame 20. 575.
Ameisensäure 701.
Amidbasen 741.
Amide 684.
Aminsäuren 685.
Ammoniak 130.
Ammoniak, Einwirkung auf organische Stoffe 684.
Ammonium 329.
Ammoniumamalgam 380.
Ammoniumoxyd, chromsaures 479.
" " kohlensaures 385.
" " molybdänsaures 562.
" " phosphorsaures 384.
" " salpetersaures 384.

Ammoniumoxyd, schwefelsaures 383.
„ „ -Verbindungen 378.
Ammoniumoxydsalze 383.
Amorphie 8.
Amyloxydhydrat 736.
Amylum 754.
Analyse 104.
Anatas 556.
Anhydride 695.
Anhydrit 400.
Anilin 744.
Anisöl 765.
Antichlor 370.
Antimon 528.
Antimon, Metallurgie 537.
Antimonbutter 536.
Antimonchlorid 536.
Antimonchlorür 535.
Antimonglanz 533.
Anmonitige Säure 531.
Antimonlegirungen 537.
Antimonoxyd 529.
Antimonoxydsalze 531.
Antimonsäure 530.
Antimonwasserstoff 532.
Apatit 405.
Arabin 753.
Argentan 490.
Arragonit 402.
Arsen 84.
Arsenige Säure 193.
Arsenigsaure Salze 329.
Arsenmetalle 318.
Arsensäure 195.
Arsensaure Salze 328.
Arsenwasserstoff 141.
Asbest 416.
Athamantin 761.
Atmosphärische Luft 57.
Atome 4.
Atomtheorie 650.
Augit 416.
Auripigment 236.

B.

Baldriansäure 709.
Barilla 362.
Barium 387.
Bariumhyperoxyd 390.
Bariumoxyd 388.
Baryt 388.
Baryt, kohlensaurer 391.
„ salpetersaurer 391.
„ schwefelsaurer 390.
Barytsalze 390.
Basen 16.
Basen, organische 739.
Beinschwarz 92.
Benzoësäure 716.
„ „ essigsaure 718.
„ „ wasserfreie 718.
Benzol 719.
Benzoylverbindungen 716.
Bergblau 545.
Berlinerblau 463. 464.
Bernsteinsäure 721.
Beryll 434.
Beryllerde 435.
Beryllium 434.
Bichloressigäther 736.
Bittererde 412.
Bittermandel 717.
Bittersalz 413.
Bitterstoffe 761.
Blattgold, unächtes 549.
Blausäure 248.
Blei 509.
Blei, Metallurgie 521.
Bleichkalk 405.
Bleiessig 705.
Bleiglanz 518.
Bleiglätte 511.
Bleihyperoxyd 512.
Bleikammer 180.
Bleikolik 514.
Bleilegirungen 521.
Bleioxyd 511.
Bleioxyd, chromsaures 516.
„ „ essigsaures, einfach 705.
„ „ „ „ halb 705.
„ „ „ „ drittel 705.
„ „ kieselsaures 515.
„ „ kohlensaures 516.
„ „ molybdänsaures 562.
„ „ salpetersaures 515.

Bleioxyd, schwefelsaures 514.
Bleioxydhyperoxyd 513.
Bleioxydsalze 513.
Bleisäure 512.
Bleisesquioxydhydrat 513.
Bleisuboxyd 511.
Bleiweiss 516.
Bleizucker 705.
Blende 494.
Blutlaugensalz 357. 461.
Bor 86.
Boracit 415.
Borax 367.
Borfluorwasserstoffsäure 237.
Borsäure 205.
Borsaure Salze 330.
Botryolith 408.
Brauneisenstein 452.
Braunit 441.
Braunstein 441.
Brechweinstein 724.
Brom 71.
Brom, Prüfung darauf 660.
Brom, Wirkung auf organische Substanzen 678.
Brommetalle 281. 318.
Bromsäure 203.
Bromsaure Salze 322.
Bromsilber 586.
Bromwasserstoffsäure 180.
Bronce 550.
Brookit 556.
Bürette 375.
Buntkupfererz 547.
Buttersäure 709.

C.

Cäment 430.
Cämentstahl 466.
Caffeïn 748.
Calomel 571.
Calcium 396.
Calciumhyperoxyd 400.
Campher 765.
Campher, künstlicher 764.
Camphogen 672.
Caprinsäure 710.
Caput mortuum 451.
Caramel 751.
Casein 768.
Cellulose 755.
Cerit 437.
Cerium 437.
Ceroxyd 437.
Ceroxydul 437.
Cerotinsäure 713.
Chinin 747.
Chlor 65.
Chlor, Prüfung darauf 660.
Chlor, Wirkung auf organische Substanzen 676.
Chloracetyl 707.
Chloräthyl 732.
Chloral 708.
Chloraluminium 432.
Chlorammonium 380.
Chlorantimon 535.
Chlorarsen 234.
Chlorbarium 392.
Chlorbenzoyl 717.
Chlorblei 520.
Chlorbor 236.
Chlorbrom 233.
Chlorcalcium 408.
Chlorchrom 480.
Chlorchromsäure 480.
Chloreisen 460.
Chloressigsäure 705.
Chlorgold 597.
Chlorige Säure 201.
Chlorimetrie 407.
Chlorjod 232.
Chloriridium 618.
Chlorkalium 355.
Chlorkalium, chromsaures 479.
Chlorkalk 405.
Chlorkiesel 238.
Chlorkobalt 484.
Chlorkohlenstoff 253.
Chlorkupfer 547.
Chlormagnesium 446.
Chlormangan 446.
Chlormetalle 279. 318.
Chlormolybdän 562.
Chlormolybdänsäure 563.
Chlornatrium 370.
Chlorosmium 619.

Chlorpalladium 616.
Chlorphosphor 230.
Chlorplatin 612.
Chlorplatinammoniak 614.
Chlorplatinammonium 613.
Chlorplatinkalium 613.
Chlorquecksilber 571.
Chlorsalpeterige Säure 162.
Chlorsäure 196.
Chlorsaure Salze 321.
Chlorschwefel 227.
Chlorsilber 585.
Chlorstickstoff 233.
Chlorstrontium 395.
Chlortitan 557.
Chloruntersalpetersäure 161.
Chloruran 544.
Chlorwasser 68.
Chlorwasserstoffsäure 112.
Chlorwismuth 525.
Chlorwolfram 559
Chlorzink 494.
Chlorzinn 505.
Chrom 472.
Chromalaun 424. 477.
Chromchlorid 480.
Chromchlorür 480.
Chromeisenstein 475.
Chromgelb 516.
Chromoxyd 473.
Chromoxyd-Kali, oxalsaures 478.
Chromoxydsalze 476.
Chromoxydul 473.
Chromoxydulsalze 476.
Chromsäure 475.
Chromsäure, Wirkung auf organische Substanzen 680.
Chromsaure Salze 478.
Chrysoberyll 435.
Citronensäure 725.
Coak 90.
Cohäsionskraft 5.
Cölestin 394.
Colophen 764.
Colophonium 767.
Contactwirkung 109.
Constitutionswasser 295.
Crocus Antimonii 533.
Cyamelid 696.
Cyan 245.
Cyaneisen 461.
Cyaneisenkalium 461.
Cyangold 597.
Cyankalium 356.
Cyanmetalle 319.
Cyanquecksilber 574.
Cyansäure 696.
Cyansaure Salze 697.
Cyansilber 587.
Cyantitan 558.
Cyanursäure 697.
Cyanursaure Salze 698.
Cyanwasserstoffsäure 248.

D.

Datholith 408.
Destillatio per descensum 491.
Dextrin 753.
Diamant 88.
Dianenbaum 581.
Diaspar 423.
Diastase 665.
Didym 437.
Didymoxyd 438.
Dimorphismus 11.
Distearin 738.
Dolomit 414.
Doppelsalze 20.
Doppeltschwefelwasserstoff 129.
Drummond'sches Licht 45.
Dünnstein 552.

E.

Eau de Javelle 352.
Eisen 446.
Eisen, Metallurgie 467.
Eisenalaun 424.
Eisenchlorid 460.
Eisenchlorür 460.
Eisenglanz 451.
Eisenglimmer 451.
Eisenhammerschlag 451.
Eisenkies 459.
Eisenocker 456.
Eisenoxyd 451.
Eisenoxydhydrat 452.
Eisenoxydoxydul 450.

Eisenoxydsalze 456.
Eisenoxydul 450.
Eisenoxydul, kohlensaures 456.
„ „ schwefelsaures 454.
Eisenoxydulsalze 453.
Eisensäure 453.
Eisenvitriol 454.
Eiweissartige Stoffe 767.
Elaïdinsäure 714.
Elemente 3.
Elementaranalyse, organische 658.
Entzündungstemperatur 37.
Epidot 428.
Erscheinung, katalytische 109.
Erdalkalimetalle 264. 387.
Erdmetalle 264. 420.
Esdragonöl 765.
Essence de Mirban 719.
Essigäther 734
Essigsäure 702.
Essigsäure, wasserfreie 704.
Essigsaure Salze 704.
Eudiometer 100.

F.

Fäulniss 689.
Farbestoffe 758.
Fayence 431.
Feldspath 428.
Fenchelöl 765.
Ferment 690.
Ferridcyan 464.
Ferridcyankalium 463.
Ferridcyanwasserstoffsäure 464
Ferrocyan 462.
Ferrocyankalium 461.
Ferrocyanmetalle 462.
Ferrocyanwasserstoffsäure 463.
Fette 738.
Feuer, bengalisches 395.
Fibrin 768.
Flintglas 515.
Fluor 75.
Fluorbor 237.
Fluorcalcium 409.
Fluorkiesel 239.
Fluormetalle 319.
Fluorwasserstoffsäure 121.
Flussspath 409.
Formeln, chemische 22. 636.
Frischprocess 470.
Fruchtzucker 752.
Fumarsäure 723.
Fuselöl 736.

G.

Gährung 690.
Gänze 469.
Galläpfelgerbsäure 756.
Gallussäure 757.
Galmei 494.
Galvanisirtes Eisen 269.
Galvanoplastik 603.
Garkupfer 552.
Gasometer 31.
Gelbbleierz 562.
Glas 417.
Glaserz 584.
Glaubersalz 360.
Glockenspeise 550.
Glucoside 756.
Glühender Fluss 296.
Glycerin 737.
Glycinerde 435.
Glycium 434.
Glycocoll 749.
Gold 594.
Gold, Metallurgie 605.
Goldlegirungen 599.
Goldoxyd 596.
Goldoxyd-Ammoniak 597.
Goldoxydul 596.
Goldproben 605.
Goldpurpur 598.
Goldsäure 596.
Golschwefel 535.
Gradirwerk 372.
Granat 428.
Graphit 89.
Grauspiessglanzerz 533.
Grün, Schweinfurter 705.
Grünspan 540. 705.
Gummi 753.
Gusseisen 465.
Gussstahl 466.
Gyps 400.

H.

Haarkies 489.
Haarsalz 423.
Halhydratwasser 414.
Haloidsalze 292.
Harnsäure 726.
Harnstoff 749.
Harze 767.
Hippursäure 725.
Hitze, Einwirkung auf organische Substanzen 686.
Höllenstein 583.
Hohofen 468.
Holzgeist 728.
Homologe Reihen 693.
Hornblende 416.
Hornsilber 586.
Hydrargyllit 423.
Hydraulischer Kalk 430.

I.

Imidbasen 741.
Imide 685.
Indifferente Stoffe 16.
Indigblau 759.
Indigblauschwefelsäure 760.
Indigcarmin 760.
Indigküpe 760.
Indigweiss 759.
Jod 72.
Jod, Prüfung darauf 660.
Jod, Wirkung auf organische Stoffe 678.
Jodäthyl 732.
Jodblei 520.
Jodkalium 356.
Jodkupfer 548.
Jodmetalle 281. 319.
Jodphosphor 231.
Jodquecksilber 574.
Jodsäure 204.
Jodsaure Salze 322.
Jodschwefel 229.
Jodsilber 586.
Jodstibäthylmin 733.
Jodstickstoff 233.
Jodwasserstoffsäure 119.
Iridium 617.
Iridiumoxyd 618.
Iridiumoxydul 618.
Iridiumsesquioxyd 618.
Isomerie 691.
Isomorphismus 12.

K.

Kadmium 497.
Kadmiumoxyd 497.
Kadmiumoxydsalze 497.
Kali 339.
Kali, campholsaures 765.
„ chlorchromsaures 479.
„ chlorsaures 350.
„ chromsaures 478.
„ essigsaures 704.
„ kieselsaures 352.
„ kohlensaures 343.
„ mangansaures 442.
„ oxalsaures 352.
„ salpetersaures 345.
„ schwefelsaures 349.
„ übermangansaures 442.
„ unterchlorigsaures 352.
Kaliglimmer 428.
Kalihydrat 341.
Kalilauge 341.
Kalisalze 341.
Kalium 335.
Kaliumhyperoxyd 339.
Kalium-Sulfocarbonat 355.
Kalk 397.
Kalk, kieselsaurer 407.
„ kohlensaurer 402.
„ phosphorsaurer 404.
„ salpetersaurer 404.
„ schwefelsaurer 400.
„ unterchlorigsaurer 405.
Kalkhydrat 398.
Kalköfen 399.
Kalksalze 400.
Kalkspath 402.
Kältemischungen 304.
Kanonenmetall 550.
Kaolin 429.
Kasseler Gelb 520.

Katalytische Kraft 109.
Kelp 75.
Kermes 534.
Kienruss 90.
Kiesel 87.
Kieseleisen 467.
Kieselfluorwasserstoffsäure 240.
Kieselsäure 208.
Kieselsaure Salze 331.
Kieselzinkerz 494.
Kleesalz 352.
Knallgas 44.
Knallgold 597.
Knallsilber 580.
Knoblauchöl 766.
Kobalt 481.
Kobalt-Blau 486.
Kobaltblüthe 484.
Kobaltglanz 485.
Kobaltidcyankalium 485.
Kobaltkies 485.
Kobaltoxyd 483.
Kobaltoxydul 482.
Kobaltoxydul, arsensaures 484.
„ „ oxalsaures 484.
„ „ salpetersaures 484.
„ „ schwefelsaures 484.
Kobaltoxydulsalze 483.
Kobaltspeise 489.
Kochsalz 370.
Königswasser 161.
Kohleneisen 465.
Kohlenhydrate 751.
Kohlenoxyd 223.
Kohlensäure 209.
Kohlensaure Salze 330.
Kohlenstickstoff 245.
Kohlenstoff 87.
Kohlenstoff, Bestimmung desselben 660.
Kohlenwasserstoff, leichter 242.
Kohlenwasserstoffe 240. 763.
Kolkothar 451.
Korund 422.
Kreatin 749.
Kreatinin 748.
Kreosot 719.
Krystallglas 515.
Krystallisation 7.
Krystallwasser 293.
Kugelapparate 662.
Kupellation 588.
Kupfer 539.
Kupfer, Metallurgie 551.
Kupferchlorid 548.
Kupferchlorür 547.
Kupferglanz 546.
Kupferkies 547.
Kupferlasur 545.
Kupferlegirungen 548.
Kupfernickel 489.
Kupferoxyd 541.
Kupferoxyd, arsenigsaures 546.
„ „ essigsaures 705.
„ „ kohlensaures 545.
„ „ salpetersaures 545.
„ „ schwefelsaures 543.
Kupferoxydoxydul, schwefeligsaures 544.
Kupferoxydsalze 542.
Kupferoxydul 541.
Kupferoxydulsalze 542.
Kupferstein 551.
Kupfervitriol 543.

L.

Labrador 428.
Lana philosophica 493.
Lanthan 437.
Lanthanoxyd 438.
Lasurstein 431.
Leblanc's Verfahren 362.
Leder 757.
Legirungen 20. 270. 521. 526. 537. 548. 587. 599.
Liquor fumans Boylii 383.
Lithium 377.
Löslichkeit 297.
Löthrohr 37.
Loth 521.
Luft, atmosphärische 51.
Luftbad 98.
Lustgas 150.

M.

Magisterium Bismuthi 525.

Magistral 593.
Magnesia 412.
Magnesia alba 414.
„ borsaure 415.
„ kieselsaure 415.
„ kohlensaure 414.
„ phosphorsaure 415.
„ schwefelsaure 413.
Magnesiaglimmer 428.
Magnesiasalze 413.
Magnesit 414.
Magnesium 411.
Magneteisen 452.
Magnetkies 459.
Malachit 545.
Maleinsäure 723.
Mangan 439.
Manganalaun 424.
Manganhyperoxyd 441.
Manganit 441.
Manganoxyd 440.
Manganoxydsalze 445.
Manganoxydul 440.
Manganoxydul, kohlensaures 445.
„ „ schwefelsaures 445.
Manganoxydulsalze 444.
Mangansäure 442.
Manganspath 445.
Mannheimer Gold 549.
Mannit 762.
Margarin 738.
Margarinsäure 711.
Markasit 459.
Marmor 403.
Marsh Apparat 328.
Mennige 513.
Mergel 429.
Meerschaum 416.
Messing 549.
Metalle 25. 255.
Metalloïde 25.
Metalloxyde 272. 315.
Metamerie 692.
Metaphosphorsaure Salze 327.
Metazinnsäure 502.
Methyl-Alkohol 728.
Methyloxydhydrat 728.
Milchsäure 722.
Milchzucker 752.
Mineralgrün 545.
Mineralisches Chamäleon 444.
Mörtel 430.
Moleküle 3.
Molydbdän 560.
Molybdänglanz 563.
Molybdänoxyd 561.
Molybdänoxydul 561.
Molybdänsäure 561.
Monostearin 738.
Morphin 747.
Musivgold 504.

N.

Natrium 358.
Natriumhyperoxyd 360.
Natrolith 429.
Natron 359.
Natron, borsaures 367.
„ essigsaures 704.
„ kohlensaures 362.
„ metaphosphorsaures 367.
„ phosphorsaures 365.
„ pyrophosphorsaures 366.
„ salpetersaures 364.
„ schwefelsaures 360.
„ unterschwefeligsaures 369.
Natronhydrat 360.
Natronkalk 666.
Natronsalze 360.
Neusilber 490.
Neutralität 285.
Newman's Gebläse 45.
Nickel 487.
Nickelglanz 489.
Nickeloxyd 488.
Nickeloxydul 488.
Nickeloxydul, oxalsaures 489.
„ „ schwefelsaures 489.
Nickeloxydulsalze 488.
Nickelspeise 489.
Nicotin 744.
Nitrilbasen 741.
Nitrile 684.
Nitrobenzol 719.
Nitroverbindungen 679.
Nitrum flammans 384.
Nomenclatur, Regeln der 17.

O.

Ockererde 429.
Oelbildendes Gas 243.
Oele, ätherische 762.
Oele, fette 738.
Oelsäure 714.
Olein 738.
Oleinsäure 714.
Oligoklas 428.
Olivin 416.
Oreoselin 761.
Oreoselon 761.
Orthoklas 428.
Osmium 619.
Osmiumsäure 619.
Oxalsäure 226.
Oxyde 315.
Oxyde der schweren Metalle, Einwirkung auf organische Substanzen 686.
Oxychlorchrom 480.
Ozon 110.

P.

Paarling 657.
Palladium 616.
Palladiumoxyd 616.
Palladiumoxydul 616.
Palmitinsäure 711.
Paracyan 247.
Pechblende 552.
Pentathionsäure 183.
Perchloressigäther 736.
Pflanzenfaser 755.
Pflanzenschleim 753.
Pflaster 715.
Phenylsäure 719.
Phosphor 75.
Phosphor, Prüfung darauf 659.
Phosphorcalcium 410.
Phosphorchlorid 230.
Phosphorchlorür 230.
Phosphoreisen 467.
Phosphorige Säure 189.
Phosphorigsaure Salze 327.
Phosphormetalle 317.
Phosphoroxychlorid 231.
Phosphorsalz 385.
Phosphorsäure 186.
Phosphorsäure, Wirkung auf organische Substanzen 682.
Phosphorsaure Salze 325.
Phosphorstickstoff 234.
Phosphorwasserstoff 136.
Pininsäure 767.
Pinksalz 506.
Platin 607.
Platin, Gewinnung 615.
Platinamin 614.
Platinbasen 613.
Platinchlorid 613.
Platinchlorür 612.
Platincyankalium 614.
Platincyanmagnesium 614.
Platiniak 614.
Platinoxyd 611.
Platinoxydsalze 612.
Platinoxydul 611.
Platinsalmiak 613.
Platinschwamm 608.
Platinschwarz 609.
Polymerie 692.
Porcellan 431.
Porcellanerde 429.
Potasche 344.
Proportionen, multiple 6.
Präcipitat, weisser 574.
Puddlingsprocess 470.
Puzzolane 430.
Pyrolusit 441.
Pyrophor 353.
Pyrophosphorsaure Salze 327.
Pyroxylin 755.

Q.

Quecksilber 563.
Quecksilber, Metallurgie 576.
Quecksilberchlorid 572.
Quecksilberchlorür 571.
Quecksilberjodid 574.
Quecksilberjodür 574.
Quecksilberlegirungen 575.
Quecksilbermohr 570.
Quecksilberoxyd 566.

Quecksilberoxyd, chromsaures 569.
„ „ salpeters. 568.
„ „ schwefels. 569.
Quecksilberoxydsalze 568.
Quecksilberoxydul 565.
Quecksilberoxydul, chroms. 567.
„ „ salpeters. 567.
Quecksilberoxydulsalze 566.

R.

Radicale, zusammengesetzte 655.
Rauschgelb 236.
Realgar 235.
Rhodanmetalle 699.
Rhodanwasserstoffsäure 698.
Rhusma 409.
Rösten 193.
Rohrzucker 751.
Rohschlacke 470.
Rost 449.
Rothbleierz 516.
Rotheisenstein 451.
Rothgiltigerz 585.
Rothkupfererz 541.
Rothspiessglanzerz 533.
Rubin 422.
Rutil 556.

S.

Säuerlinge 213.
Säuren 16.
Säuren, mehrbasische 290.
Säuren, organische 694.
Sal cornu cervi volatile 385.
Salicin 757.
Saligenin 758.
Saliretin 757.
Salmiak 380.
Salpeter 345.
Salpeter, cubischer 364.
Salpeteräther 734.
Salpeterige Säure 157.
Salpeterigsaure Salze. 321.
Salpetersäure 143.
Salpetersäure, Wirkung auf organische Substanzen 678.
Salpetersaure Salze 320.
Salze 16. 233.
Salzsäure 116.
Sapphir 422.
Sauerstoff 28.
Sauerstoff, Bestimmung 664.
Sauerstoff, Einwirkung auf organische Substanzen 675.
Sauerwasser 213
Scheel'sches Grün 546.
Schiessbaumwolle 755.
Schiesspulver 378.
Schlacke 468
Schlagende Wetter 243.
Schleimsäure 753.
Schwarzer Fluss 345.
Schwarzkupfer 551.
Schwefel 59.
Schwefel, Prüfung darauf 659.
Schwefelammonium 382.
Schwefelantimon 532.
Schwefelantimon - Schwefelnatrium 535.
Schwefelarsen 235.
Schwefelbarium 392.
Schwefelblei 518.
Schwefelcalcium 409.
Schwefelcyan 698.
Schwefelcyankalium 699.
Schwefelcyanmetalle 699.
Schwefelcyanwasserstoffsäure 698.
Schwefeleisen, achtsiebentel 459.
„ „ einfach 458.
„ „ zweifach 459.
Schwefelige Säure 163.
Schwefeligsaure Salze 324.
Schwefelkadmium 498.
Schwefelkalium 353.
Schwefelkies 459.
Schwefelkohlenstoff 250.
Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium 355.
Schwefelkupfer 546.
Schwefelleber 354.
Schwefelmetalle 316. 381.
Schwefelmolybdän 563.
Schwefelphosphor 232.
Schwefelquecksilber 570.
Schwefelsalze 332.

Schwefelsäure, englische 170.
Schwefelsäure, rauchende 176.
Schwefelsäure, Wirkung auf organische Substanzen 680.
Schwefelsaure Salze 323.
Schwefelsilber 584.
Schwefelwässer 127.
Schwefelwasserstoff 123.
Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium 382.
Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium 392.
Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium 355.
Schwefelwolfram 560.
Schwefelzink 494.
Schwefelzinn 503.
Schweissen 448.
Schwerspath 390.
Seife 715.
Selen 62.
Selenige Säure 184.
Selenmetalle 317.
Selensäure 185.
Selenwasserstoffsäure 129.
Senföl 766.
Serpentin 416.
Siedepunkt, Regelmässigkeit 694.
Siennische Erde 430.
Silber 577.
Silber, Metallurgie 591.
Silberblick 590.
Silberglanz 584.
Silberhyperoxyd 579.
Silberlegirungen 587.
Silberoxyd 579.
Silberoxyd, Ammoniak 580.
„ kohlensaures 584.
„ salpetersaures 582.
„ schwefelsaures 584.
Silberoxydsalze 580.
Silberoxydul 579.
Silberproben 588.
Silicate 331.
Silicium 87.
Similor 549.
Smalte 486.
Smaragd 435.
Smirgel 422.
Soda 362.
Spatheisenstein 456.
Speisskobalt 485.
Sphen 557.
Spiegeleisen 465.
Spiegelmetall 550.
Spiessglanzglas 533.
Spiessglanzsafran 533.
Spinell 422.
Spiritus fumans Libavii 506.
Spratzen 590.
Stärkegummi 753.
Stärkmehl 754.
Stahl 466.
Stalaktiten 403.
Status nascens 130.
Stearin 738.
Stearinkerzen 712.
Stearinsäure 712.
Steinsalz 370.
Steinzeug 432.
Stibäthyl 732.
Stibäthyliumoxyd 733.
Stibäthyloxyd 732.
Stickstoff 48.
Stickstoff, Prüfung darauf 658.
„ quantitative Bestimmung 665.
Stickstoffoxyd 154.
Stickstoffoxydul 150.
Stickstoffquecksilber 569.
Stickstofftitan 558.
Stoffe, zerfliessliche 96.
„ verwitternde 96.
Strass 515.
Strontian 394.
Strontian, kohlensaurer 395.
„ salpetersaurer 394.
„ schwefelsaurer 395.
Strontianit 394.
Strontiansalze 394.
Strontium 393.
Strontiumhyperoxyd 394.
Stuck 402.
Sublimat 572.
Sublimation 9.
Substitution 676.
Sulfobenzid 719.
Sulfocarbonate 253.

Sulfokohlensäure 250.
Sulfosalze 332.
Sumpfgas 242.
Sylvinsäure 767.
Sympathetische Tinte 484.
Synaptase 691.
Synthese 104.

T.

Talgsäure 712.
Talk 416.
Tellur 63.
Tellurwasserstoffsäure 130.
Tereben 764.
Terpentin 764.
Terpentinöl 764.
Teträthylammoniumoxyd 746.
Tetrathionsäure 183.
Thénard's Blau 486.
Thialdin 745.
Thierkohle 92.
Thon 429.
Thonerde 422.
Tinkal 369.
Tinte, chemische 583.
„ sympathetische 484.
Titan 555.
Titaneisen 557.
Titanit 557.
Titanoxydul 555.
Titansäure 555.
Titansesquioxyd 555.
Töpferwaaren 432.
Tomback 549.
Trass 430.
Traubenzucker 752.
Treibheerd 592.
Trichlorbenzol 719.
Trichloressigsäure 706.
Trimethylamin 743.
Tristearin 738.
Trithionsäure 183.
Trona 364.
Turmalin 429.
Tungstein 558.
Turnbulls Blue 464.

U.

Ueberchlorsäure 198.
Ueberchlorsaure Salze 321.
Ueberjodsäure 204.
Ueberjodsaure Salze 322.
Uebermangansäure 442.
Ultramarin 431.
Unterchlorige Säure 199.
Unterchlorigsaure Salze 322.
Unterchlorsäure 202.
Unterphosphorige Säure 192.
Unterphosphorigsaure Salze 327.
Untersalpetersäure 158.
Unterschwefelige Säure 182.
Unterschwefeligsaure Salze 324.
Unterschwefelsäure 181.
Unterschwefelsaure Salze 324.
Uran 552.
Uranglimmer 552.
Uranoxychlorür 555.
Uranoxyd 553.
Uranoxyd, salpetersaures 554.
Uranoxydsalze 554.
Uranoxydul 553.
Uranoxydulsalze 553.
Uranyl 555.
Urao 364.

V.

Varec-Soda 75. 355.
Verbindungen, gepaarte 657.
Verbrennung 661.
Vergoldung 600.
Versilberung 602.
Verwandtschaft 5.
Verwesung 691.
Vitriol, grüner 454.
Vitriolöl 176.
Volum, specifisches 646.
Volumverhältnisse, Gesetze derselben 642.
Vulkan, Lemery's 459.

W.

Wärme, specifische 649.
Walkererde 429.
Waschflasche 66.
Wasser 93.
Wasserbad 95.
Wasserblei 563.
Wasserglas 352.
Wasserstoff 40.
Wasserstoff, Bestimmung desselben 660.
Wasserstoffhyperoxyd 106.
Wasserstoffoxyd 93.
Wasserstoffschwefel 129.
Weingeist 729.
Weinsäure 724.
Weinstein 724.
Weissbleierz 516.
Weisser Fluss 344.
Wismuth 522.
Wismuth, Metallurgie 527.
Wismuthglanz 526.
Wismuthlegirungen 526.
Wismuthoxychlorür 526.
Wismuthoxyd 524.
Wismuthoxyd, salpetersaures 525.
Wismuthoxydsalze 525.
Wismuthsäure 524.
Wismuthweiss 525.
Witherit 391.
Wolfram 558.
Wolframsäure 559.
Wollastonit 407.
Woulff'scher Apparat 68.

X.

Xanthogensäure 735.
Xanthoproteinsäure 769.

Z.

Zersetzung, freiwillige, der organischen Körper 689.
Zink 490.
Zink, Metallurgie 495.
Zinkoxyd 492.
Zinkoxyd, kieselsaures 494.
" kohlensaures 494.
" schwefelsaures 493.
Zinkoxydsalze 493.
Zinkspath 494.
Zinkweiss 493.
Zinn 499.
Zinn, Metallurgie 508.
Zinnchlorid 505.
Zinnchlorür 505.
Zinnober 570.
Zinnoxyd 501.
Zinnoxydsalze 503. 508.
Zinnoxydul 501.
Zinnoxydul, schwefelsaures 503.
Zinnoxydulsalze 503. 507.
Zinnsäure, 501.
Zinnsalz 505.
Zinnstein 502.
Zirkon 436.
Zirkonerde 436.
Zirkonium 436.
Zündhölzer 83.
Zündmaschine, Döbereiner's 610.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Regnault, Victor,

Regnault-Strecker's kurzes Lehrbuch der Chemie in zwei Theilen

Bd.: 1

Braunschweig 1855

Chem. 252 oc-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073587-3